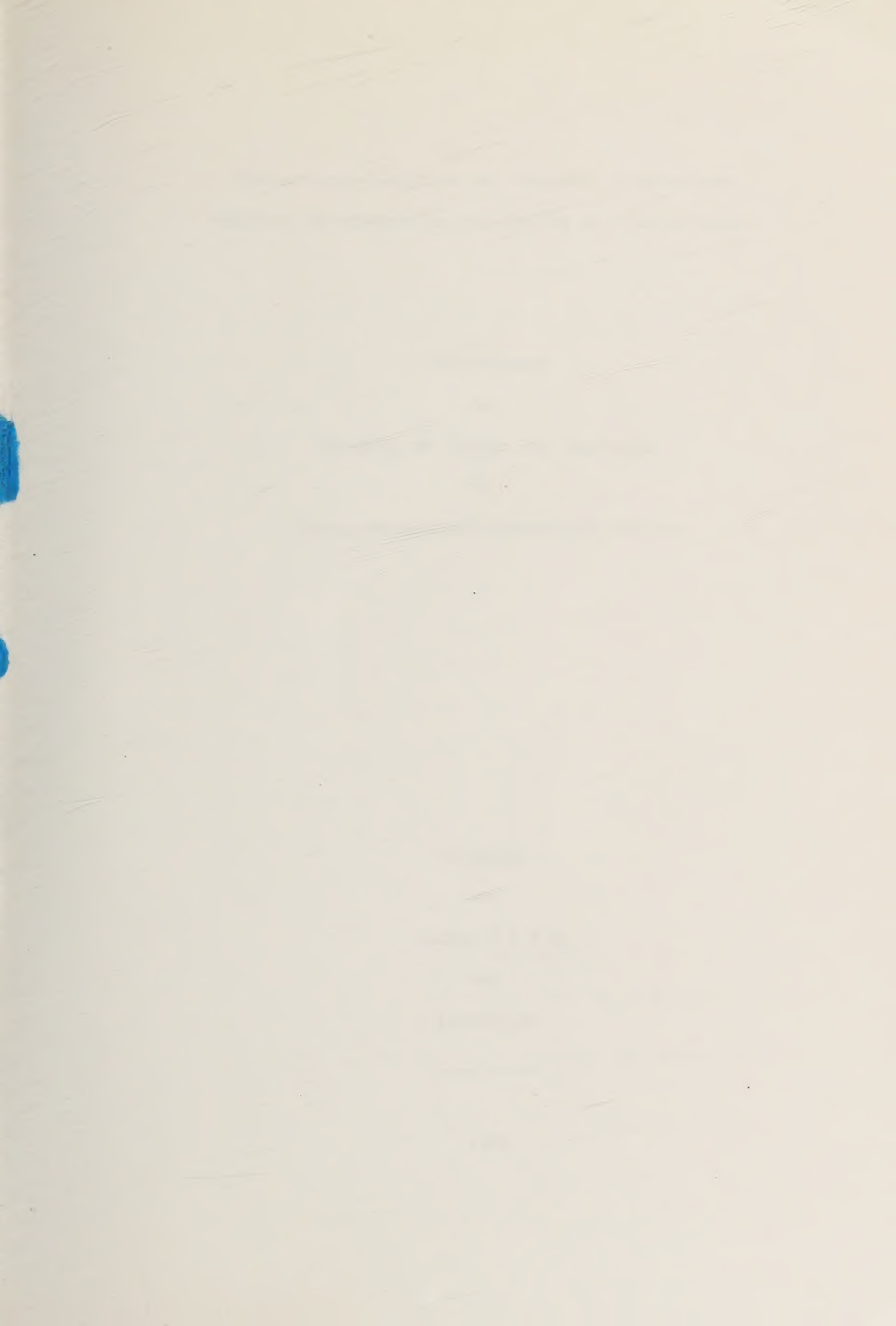


- Thiocarbonyl-S-sulfide und -S-ylide, Polythiolate -
Reaktive Zwischenstufen auf dem Weg zu S-Heterocyclen

Jochen R a p p

Disbui. München
1988



- Thiocarbonyl-S-sulfide und -S-ylide, Polythiolate -
Reaktive Zwischenstufen auf dem Weg zu S-Heterocyclen

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von
Jochen R a p p
aus
Leverkusen

1988

1. Berichterstatter: Prof.Dr. R.Huisgen

2. Berichterstatter: Prof.Dr. H.Langhals

Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.88

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU) in der Zeit von Oktober 1984 - Februar 1987 durchgeführt.

Ich danke meinem Lehrer für die Betreuung während der Durchführung dieser Arbeit, insbesondere für die Diskussionen, die mir oftmals neue Aspekte eröffneten.

Für die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse danke ich besonders Herrn Professor Dr. H.Nöth, ebenso danke ich den Herren Dr. S.Jendrzewski und Dipl.Biol. R.Stadler (Pharmazeutische Fakultät der LMU) für die Aufnahme von 360 MHz- ^1H -NMR-Spektren.

Bei S.Voß, die einen Teil der präparativen Versuche mit Geschick durchführte, möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Den Damen und Herren des physikalischen Labors, Herrn Huber und Mitarbeitern, Herrn Seidel, Frau Schwarz und Herrn Schulz sei an dieser Stelle für die zahlreichen Spektren und Elementaranalysen gedankt.

Im Rahmen seines Forschungspraktikums leistete Herr K.Horchler wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit; mein Dank gilt auch den Auszubildenden B.Janker und B.Greuling.

Nicht vergessen seien meine Kollegen im Arbeitskreis, deren freundliche Hilfsbereitschaft zur Lösung manchen Problems beitrug.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554823_0017

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	
1.1 Thiocarbonyl-S-sulfide	1
1.2 Thiocarbonyl-S-ylide	4
1.3 Cyclooctaschwefel und Polysulfid-anionen	10
2 (4 + 2)-Cycloadditionen aromatischer Thioketone mit Dienophilen	
2.1 Literaturbefunde	13
2.2 Aktivierte Acetylene	16
2.3 (E)-Cycloocten	17
2.4 UV/VIS-Spektren der DIELS-ALDER-Addukte	19
3 Die Reaktion des Thiobenzophenons mit Tetracyanethylen	
3.1 Klärung des roten 2:1-Produkts	21
3.2 Kinetische Messungen	25
4 Darstellung der 1,2,4-Trithiolane	
4.1 Literaturbefunde	29
4.2 Eigene Versuche	33
5 Trithiolane als Quelle der Thiocarbonyl-S-sulfide	
5.1 Thermolyse des 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolans	36
5.2 1,3-Cycloadditionen des Thiobenzophenon-S-sulfids und seines 4,4'-Dichlorderivats	38
5.2.1 Acetylendicarbonsäure-dimethylester	40
5.2.2 Weitere aktivierte Acetylene	42
5.3 UV/VIS-Spektren der 1,2-Dithiole	44
5.4 Thermolyse des 5',5'-Diphenylspiro(adamantan-2,3'-(1,2,4)tri- thiolans) in Gegenwart von Adamantanthion	46

6	2,2-Diphenylthiiran als S-Überträger	
6.1	Eigenzerfall des Thiirans	46
6.2	Entschwefelung mit Thioketonen	51
6.3	Kinetik der Entschwefelung	52
7	Reaktionen der Thioketone mit Schwefel unter Natriumthio-phenolatkatalyse	
7.1	Literaturbefunde über Tetrathiane und Pentathiepane	56
7.2	3,3,6,6-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetrathians (18) aus Thiobenzophenon	58
7.3	Tetrathian 149 und Pentathiepan 150 aus Adamantanthion	61
7.4	Tetrathian 153 und Pentathiepan 154 aus 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon-3-thion	64
7.5	Konformationsanalyse der Tetrathiane	68
7.5.1	Literaturbefunde	68
7.5.2	Dispiro(adamantan-2,3'-(1,2,4,5)-tetrathian-6',2"-adamantan) (149)	73
7.5.3	1,1,3,3,8,8,10,10-Octamethyl-5,6,11,12-tetrathiadispiro(3.2.3.2)do-decan-2,9-dion (153)	76
8	Cis- und trans-2,5-Di-<u>tert</u>-butyl-1,3,4-Δ^3-thiadiazolin als Quelle für Thiocarbonyl-S-ylide	
8.1	Literaturbefunde	77
8.2	Konzertierter versus zweistufiger Ablauf der 1,3-Cycloaddition	79
8.3	Zur Darstellung der Thiadiazoline	81
8.4	Zerfallskinetik des Thiadiazolins trans-23	81
8.5	Umsetzungen mit C=C-Dipolarophilen und sterischer Ablauf	82
8.5.1	Tetracyanethylen	83
8.5.2	Dicyanfumarsäure-dimethylester	85
8.5.3	Dicyanmaleinsäure-dimethylester	87

8.5.4	Konkurrenzkonstante von DCFE/DCME um das trans-2,5-Di- <u>tert</u> -butyl-thiocarbonyl-ylid	88
8.5.5	Fumarsäure-dimethylester	89
8.5.6	Maleinsäure-dimethylester	91
8.5.7	Konkurrenzkonstante von Fumarsäure-/Maleinsäure-dimethylester um das trans-Di- <u>tert</u> -butyl-thiocarbonyl-ylid	93
8.5.8	trans-1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitril (trans-BTE)	94
8.5.9	cis-1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitril (cis-BTE)	95
8.6	Umsetzungen mit C=S-Dipolarophilen	96

EXPERIMENTELLER TEIL

9	Allgemeines und Ausgangsverbindungen	98
10	(4 + 2)-Cycloadditionen der Thioketone	102
11	Thiobenzophenon und Tetracyanethylen	108
11.1	Kinetik des Eigenzerfalls von 3,6-Bis(N-diphenylmethylenamino)-1,2-dithiin-3,4-dicarbonitril (77)	110
11.2	Entschwefelung von 77 mit Triethylphosphit und Triphenylphosphin	111
12	Trithiolane	
12.1	Darstellung	114
12.2.	Reaktion des 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolans (84) mit Dipolarophilen	118
12.3	Reaktionen des 3,3,5,5-Tetra(4-chlorphenyl)-1,2,4-trithiolans (104) mit Dipolarophilen	124
12.4	5',5'-Diphenylspiro(adamantan-2,3'-(1,2,4)trithiolan) und Adamantanthion	128
13	Kinetische Messungen der 2,2-Diphenylthiiran-Entschwefelung	129

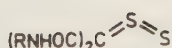
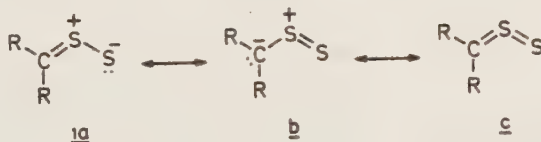


14	3,3,6,6-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetrathian (18)	135
15	Tetrathian <u>149</u> und Pentathiepan <u>150</u> aus Adamantanthion	139
16	Tetrathian <u>153</u> und Pentathiepan <u>154</u> aus 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon-3-thion (<u>152</u>)	143
17	cis- und trans-2,5-Di- <u>tert</u> -butyl-1,3,4- Δ^3 -thiadiazolin	
17.1	Darstellung	147
17.2	Kinetik des Zerfalls des trans-Thiadiazolins	149
17.3	2,5-Di- <u>tert</u> -butyl-1,3,4-thiadiazol (<u>173</u>)	150
17.4	1,3-Dipolare Cycloadditionen des Thiocarbonyl-ylids <u>24</u>	151
17.4.1	Thione	151
17.4.2	C=C-Dipolarophile	153
17.4.3	Redoxreaktionen	162
	Zusammenfassung	165
	Literaturverzeichnis	167

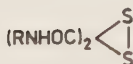
1 Einleitung

1.1 Thiocarbonyl-S-sulfide

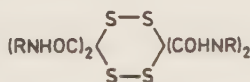
Thiocarbonyl-S-sulfide (1) sind 1,3-Dipole des Allyltyps. Über die beiden zwitterionischen Grenzformeln 1a und 1b hinaus lassen sie sich mit einer Heterokumulenen-Struktur 1c mit Elektronendoppelt am zentralen S-Atom beschreiben.



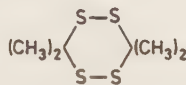
2



3



4

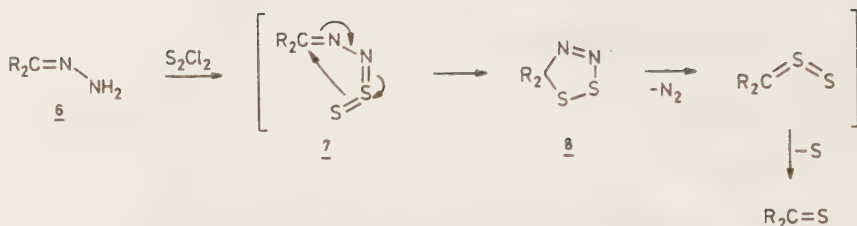


5

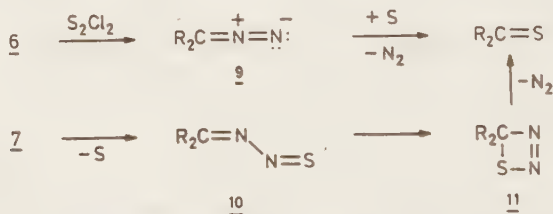
R = CH₃, C₆H₅

Thiocarbonyl-S-sulfide haben eine wechselvolle Geschichte.¹⁾ 1921 berichtete NAIK über Reaktionen des N,N'-Diphenyl- und N,N'-Dimethylmalondiamids mit Dischwefeldichlorid zu "Dithioketonen" der Struktur 2; er zog auch eine Dithiiran-Struktur 3 in Erwägung.²⁾ 1979 ergab die Überprüfung durch KUTNEY und STILL dimere Strukturen.³⁾ Die ¹³C-NMR-Daten zeigten bilaterale Symmetrie und δ(¹³C) 73-75 sind mit den Ring-C-Atomen der 1,2,4,5-Tetrathiane 4 besser vereinbar als mit 2; bei aliphatischen Sulfinen erscheint das C=S=O-Signal zwischen δ 196.3 und 216.1 ppm.⁴⁾ Schon 1887 beschrieb WILLGERODT das "Duplodithioacetone" 5;⁵⁾ für die quartären C-Atome C-3 und C-6 wurde δ 59.1 gemessen.³⁾

Bei der Umsetzung von Ketonhydrazonen mit Dischwefeldichlorid in Gegenwart von Triethylamin isolierten OKAZAKI et al. Thioketone, wobei schon bei -90°C in Toluol N₂ austrat.⁶⁾



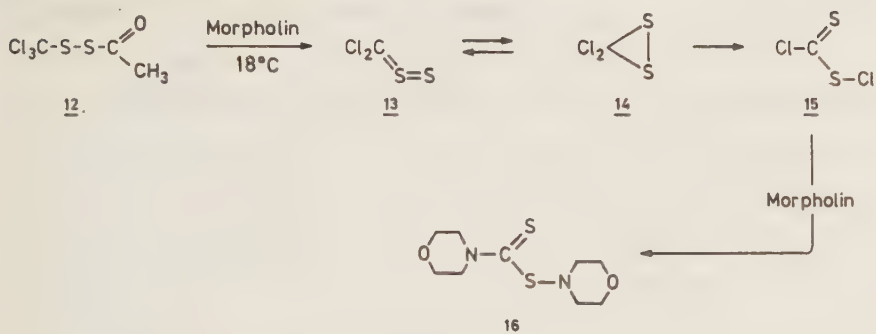
Im ersten Reaktionsschritt soll das Ketonhydrazon 6 mit S_2Cl_2 zum offenkettigen N-Thiosulfinylamin 7 reagieren, das unter Bildung von 8 cyclisiert. Bei der Stickstoff-Extrusion soll ein Thiocarbonyl-S-sulfid gebildet werden, das unter Schwefelverlust zum Thioketon abreagiert.



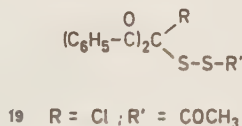
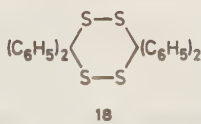
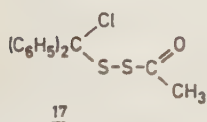
Zwei weitere Mechanismen wurden diskutiert. Der erste beinhaltet die Oxidation des Hydrazons mit S_2Cl_2 zur Diazoverbindung 9. Anschließende Stickstoff-Abgabe und Reaktion mit Schwefel soll zum Thioketon führen. Im zweiten Reaktionsweg führt Schwefelverlust des N-Thiosulfinylamins 7 zur Thionitroverbindung 10, die über 11 Stickstoff verliert. Beide Möglichkeiten wurden verworfen: Diphenyldiazomethan ergab mit Schwefel in Gegenwart von Triethylamin unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen kein Thiobenzophenon; auch führte die Reaktion von Di-tert-butylketon-hydrazon mit SCl_2 in Gegenwart von Triethylamin nicht zur Thionitroverbindung.

SENNING et al. berichteten über "indirect, but compelling evidence" für das intermediäre Auftreten von "Thiosulfinen".^{7a)} Das S-Acetyl-trichlormethylthio-sulfid (12) soll bei Behandlung mit 6 Äquiv. Morpholin bei $>18^\circ\text{C}$ den Dithio-

kohlensäure-Abkömmling 16, Schmp. 137-139°C, zu 22% ergeben.



Bei höherer Temperatur überwog die Oligosulfid-Bildung. Einen Konstitutionsbeweis für 16 vermißt man ebenso wie Analysen; es wurde lediglich auf ein US-Patent von 1976 hingewiesen, das 16 mit Schmp. 128-134°C beschreibt. SENNING et al. nahmen die Reaktionsfolge über 13, 14 und 15 an, d.h. also eine rasche Isomerisierung des Dichlorthiosulfins.

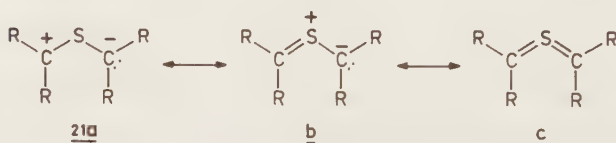


In Vorversuchen wurde von den Autoren ein nur durch Schmp. 110-112°C charakterisiertes Produkt aus 17 und Morpholin als 3,3,6,6-Tetraphenyl-tetrathian (18) angesprochen, das aus der Dimerisation des Thiobenzophenon-Sulfids hervorgehen soll; die Charakterisierung von 18 gelang nicht. Prof. SENNING fand sein Produkt mit einem von mir hergestellten authentischen Präparat von 18 (Schmp. 209-209.5°C) nicht identisch (Privatmitteilung an Prof. HUISGEN).

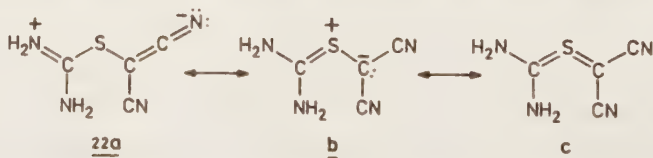
Als drittes Beispiel wurde die Überführung von 19 mit Morpholin in 25% 20

beschrieben. Spektroskopische Daten sowie eine nicht gute CH-Analyse belegen 20, das durch 1,3-Anlagerung des Morpholins an das Thiosulfin entstehen soll. Weitere S-Chloralkyl-S'-acetyl-disulfide gingen Umwandlungen ein, die keinen Rückschluß auf Thiosulfine zulassen. "Compelling evidence"? Zweifel seien gestattet.

1.2 Thiocarbonyl-S-ylide



Ähnlich wie 1 lassen sich Thiocarbonyl-S-ylide (21) als 1,3-Dipole vom Allyl-Typ oder als ladungsfreie Heterokumulene 21c beschreiben. 21a symbolisiert die Fähigkeit zur 1,3-Cycloaddition, ist aber als Sextettstruktur nicht nennenswert beteiligt. Thiocarbonyl-S-ylide sind meist hochreaktive Verbindungen, die nur als kurzlebige Zwischenstufen angenommen werden. Durch Einführung von "push-pull" Substituenten, die zur Stabilisierung der dipolaren Grenzstruktur beitragen, wurden kristalline Vertreter erhalten.

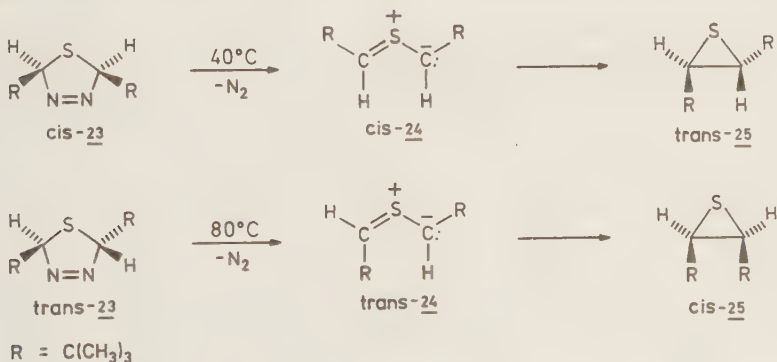


MIDDLETON erhielt aus Thioharnstoff und 2,2-Dicyan-3,3-bis(trifluormethyl)-oxiran das resonanzstabilisierte, kristalline Ylid 22, das mit Dipolarophilen keine Cycloaddukte mehr bildet.⁸⁾

Reaktive Thiocarbonyl-ylide pflegen in situ mit geeigneten Dipolarophilen zu Cycloaddukten zusammenzutreten. Üblicherweise verlaufen diese Reaktionen analog der DIELS-ALDER-Reaktion⁹⁾ in einem nach den WOODWARD-HOFFMANN-Re-

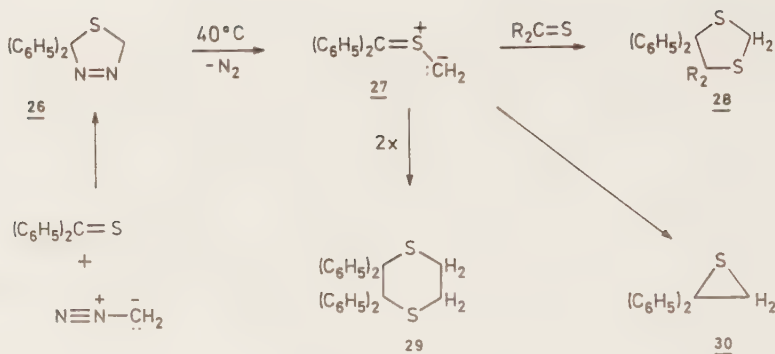
geln¹⁰⁾ thermisch erlaubten ($\pi^4_s + \pi^2_s$)-Mehrzentrenprozeß.

Ein präparativ wichtiger Syntheseweg zu reaktiven Thiocarbonyl-S-yliden ist der Stickstoffverlust aus 1,3,4- Δ^3 -Thiadiazolinen, die durch Cycloaddition von Diazoverbindungen an Thioketone oder durch Reaktion von Ketonhydrazonen mit Schwefelwasserstoff und anschließende Oxidation der gebildeten 1,3,4-Thiadiazolidine gut zugänglich sind. KELLOGG et al. erhielten auf dem zweiten Weg das 2,5-Di-tert-butyl-1,3,4- Δ^3 -thiadiazolin 23 als cis-/trans-Isomengemisch.¹¹⁾



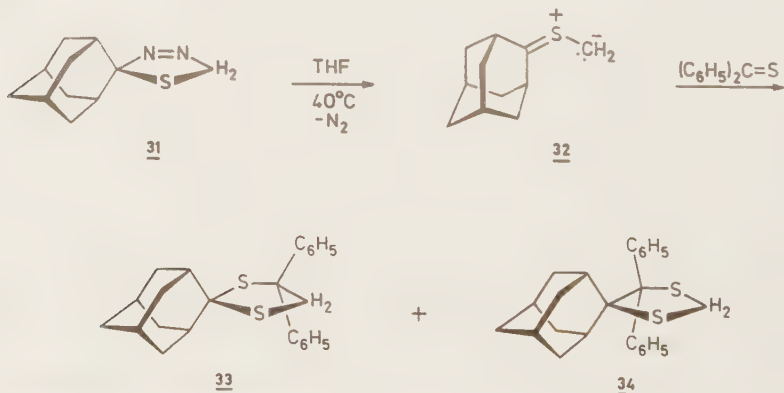
Bei 40°C zerfiel selektiv cis-23 über das Ylid cis-24, das conrotatorisch zum Thiiran trans-25 cyclisierte. Die Stereochemie des trans-Thiirans wurde durch Entschwefelung mit n-Butyllithium zum literaturbekannten trans-Di-tert-butyl-ethylen bewiesen. Bei 80°C war die Stickstoff-Freisetzung aus trans-23 ausreichend schnell; hier führte die Conrotation zum cis-Thiiran cis-25. Die Cycloadditionen der Ylide cis- und trans-24 werden in Kapitel 8 beschrieben.

Die Zersetzungstemperatur der Thiadiazoline ist stark von den Substituenten abhängig. 2,2-Diphenyl-1,3,4-thiadiazolin (26), das durch 1,3-dipolare-Cycloaddition von Thiobenzophenon (hinfot als TBP bezeichnet) mit Diazomethan bei -78°C rasch gebildet wird, verliert bereits bei -45°C N₂ mit einer Halbwertszeit von 55 min.¹²⁾



Das intermediär auftretende Thiobenzophenon-S-methylyd (27) ging in Abwesenheit von Dipolarophilen Kopf-Kopf-Dimerisierung zum 2,2,3,3-Tetraphenyl-1,4-dithian (29) und untergeordnet Ringschluß zum 2,2-Diphenylthiiran (30) ein, wobei das Verhältnis von Reaktionstemperatur und Konzentration abhängt.¹²⁾

In Gegenwart geeigneter Dipolarophile reagierte das Ylid 27 zu Cycloaddukten ab. Mit Thioketonen wurden 2-unsubstituierte 1,3-Dithiolane 28 gebildet, wobei das Ylid 27 mit seiner nucleophilen CH₂-Gruppe "thiophil" am S-Atom des Thioketons angreift, wie durch reduktive Spaltung der Produkte bewiesen wurde.¹³⁾



Mit Adamantanethion-S-methylyd (32) beobachtete MLOSTON die Bildung der regioisomeren 1,3-Dithiolane 33 und 34.¹⁴⁾ Ebenso führte die Umsetzung von 31

mit Thioxanthion, Thiofluorenon und Dithiobenzoessäure-methylester zu Gemischen von Regioisomeren.

Die Geschwindigkeit 1,3-dipolarer Cycloadditionen zeigt eine starke Substituentenabhängigkeit. Dies gab lange Zeit Rätsel auf, deren Lösung erst mittels MO-Störungstheorie (Perturbation Molecular Orbital Theory, PMO) möglich wurde. FUKUI erkannte die Bedeutung der Grenzorbital-Wechselwirkung für chemische Reaktionen;¹⁵⁾ SUSTMANN bot eine qualitative bzw. semiquantitative Erklärung für Reaktivitätsreihen.¹⁶⁾ Er differenzierte zwischen drei Typen 1,3-dipolarer Cycloadditionen, wobei die Energieabstände $\text{HOMO}_{1,3\text{-Dipol}} - \text{LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$ und $\text{HOMO}_{\text{Dipolarophil}} - \text{LUMO}_{1,3\text{-Dipol}}$ entscheidend für die Reaktivität sind.

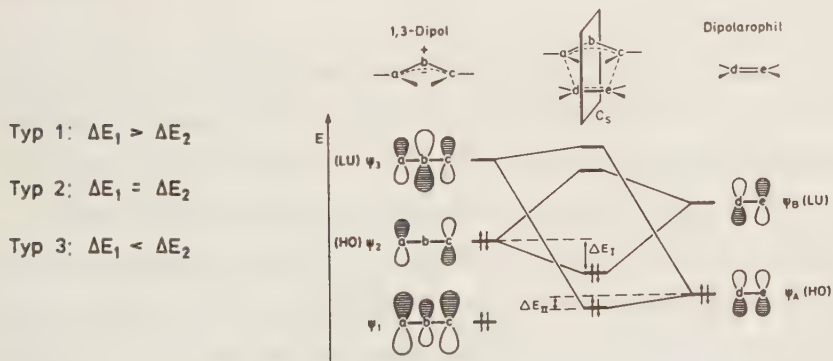
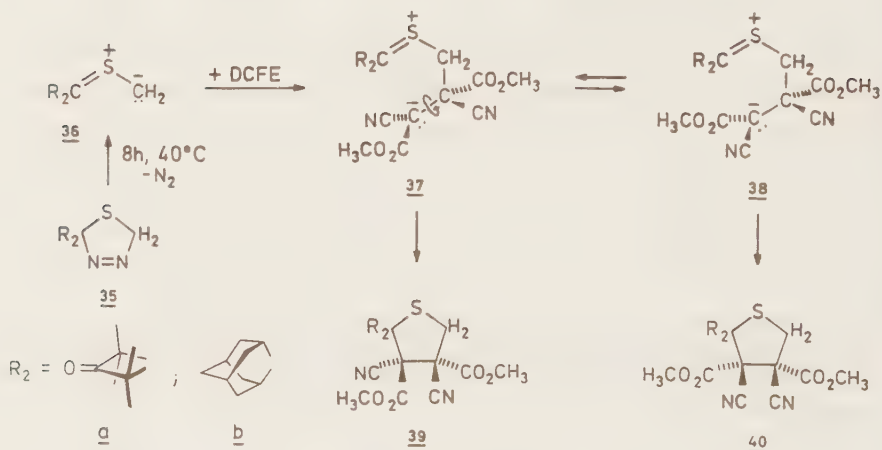


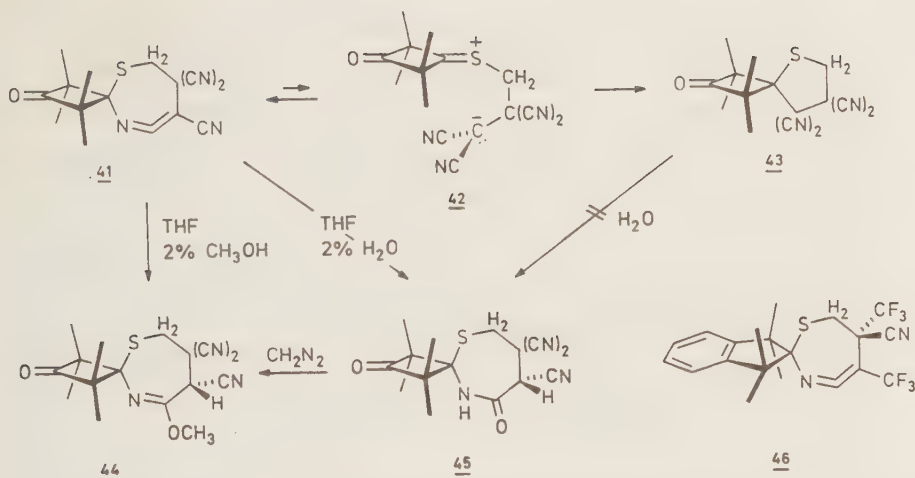
Abb.1. π -HO-LU Wechselwirkungs-Diagramm einer 1,3-dipolaren Cycloaddition

Elektronenliefernde Substituenten im 1,3-Dipol führen zur Erhöhung der π -MO-Grenzorbital-Energien, während elektronenziehende Substituenten im Dipolarophil die HO-LU-Energien absenken. Für den Reaktionstyp 1 (Abb.1) hat dies eine Verringerung von ΔE_2 zur Folge. Schrumpft ΔE_2 zu sehr, so kann der zusätzliche Entropiebedarf der konzertierten Reaktion nicht mehr aufgebracht werden. Für das Reaktionsgeschehen ist dann nur noch die verbleibende HO-LU-Wechselwirkung ausschlaggebend; unter Zustandekommen nur einer Bindung

sollte, wie zunächst vermutet, ein Zwitterion gebildet werden.

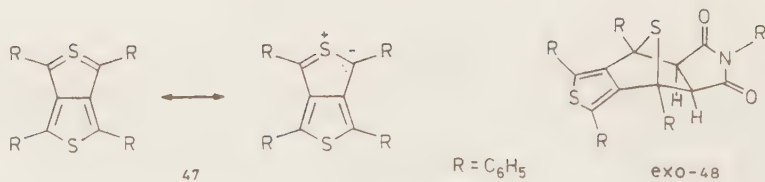


1986 wurden im Münchener Laboratorium die ersten, zweistufigen 1,3-dipolaren Cycloadditionen von Thiocarbonyl-yliden gefunden.¹⁷⁾ Stickstoff-Verlust der Spiro-1,3,4-thiadiazoline **35a** und **35b** führt zu den Yliden **36a** und **36b**, die in situ in THF mit 2,3-Dicyanfumarsäure-dimethylester (hinfort DCFE) abgefangen wurden. Dabei entstanden die trans,cis-isomeren Thiolane, und zwar 94% **39a** und **40a** (48:52) aus **35a** und 90% **39b** und **40b** (41:59) aus **35b**. Bei der Reaktion von **35a** mit Maleinsäure-dimethylester wurden 0.9% nicht-stereospezifischer Anteil konstatiert, während Fumarsäure-dimethylester stereospezifisch (>99.97%) reagierte. Die getrennten trans,cis-isomeren Thiolane waren unter den Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil. Ein Auftreten des 2,3-Dicyanmaleinsäureesters war damals nicht nachweisbar; es wurden Rotationen um Einfachbindungen, wie sie in den Zwitterionen **37** und **38** auftreten, für den Verlust der stereochemischen Integrität verantwortlich gemacht.^{17a)} Jüngst wurde der Dicyanmaleinsäure-dimethylester im Reaktionsmedium aufgefunden; seine Rolle im Reaktionsgeschehen ist derzeit Gegenstand der Untersuchung.



In abs. THF reagierte **36a** in situ mit Tetracyanethylen (hinfert TCNE) zu 84% Cycloaddukt **43**.^{17b)} In Gegenwart von 1 Vol% Methanol wurden 97% Produktgemisch erhalten; **43/44** 34:66. **43** ist gegen Methanol resistent. Als Intermediat wird das über C und N resonanzstabilisierte Zwitterion **42** angenommen. Die Bindung des tertiären Carbanions an das Carbenium-Sulfonium-Zentrum führt zum Trithiolan **43**. Für den Angriff des N-Atoms ist die sterische Hinderung seitens der gem.-Dimethylgruppen nicht so hoch, so daß die Bildung des cyclischen Ketenimins **41** in Konkurrenz tritt. Reaktion von **41** mit Methanol oder Wasser führt zu **44** bzw. **45**. Die in situ Reaktionen von **36a** als auch die des 1,1,3,3-Tetramethylindan-S-methylids mit trans-1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitril ergaben 73% bzw. 83% kristalline Ketenimine. Eine Röntgenstrukturanalyse des blaßgelben **46** bestätigt die Struktur; der $\text{N}=\text{C}=\text{C}$ Bindungswinkel war auf 163.4° vermindert.^{17d)}

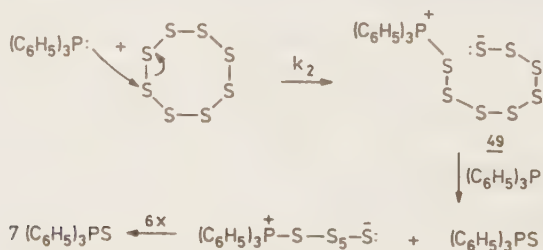
Neben offenkettigen Thiocarbonyl-S-yliden sind auch cyclische, konjugierte Ylide vom Heteropentalen-Typ bekannt;^{18,19)} sie werden als "nichtklassische Thiophene" bezeichnet. Hier ist das Ylid in ein 10π Elektronen-System eingebettet.



Die Grenzformeln des stabilen, in purpurroten Nadeln kristallisierenden 1,3,4,6-Tetraphenylthieno(3,4-c)thiophens (47) werden wie die von 21 mit dipolaren Strukturen oder mit Elektronenbezugs am S-Atom beschrieben. Bei 135°C reagierte 47 mit N-Phenylmaleinimid in einer 1,3-dipolaren Cycloadition zu den diastereomeren Addukten 48 (exo:endo = 3:1).

1.3 Cyclooctaschwefel und Polysulfid-anionen

Elementarer Schwefel, Polysulfide und organische Sulfane werden von Nukleophilen unter Heterolyse der S-S-Bindung angegriffen. Hierbei verhält sich die S-S-Bindung wie eine LEWIS-Säure oder elektrophiles Agens. Als Nukleophile dienen sowohl Anionen wie CN^- , OH^- , RS^- , S^{2-} , HSO_3^- und Carbanionen CR_3^- als auch Amine NR_3 oder Phosphine PR_3 . Während der nukleophilen Attacke erfährt das S-Atom entweder eine Valenzschalenaufweitung oder die S-S-Bindung wird synchron gelöst.

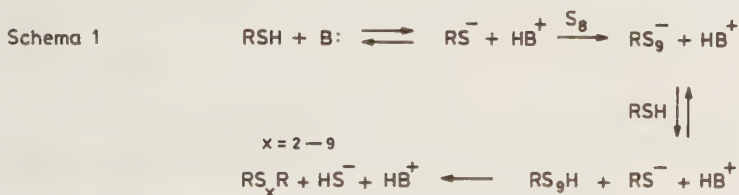


BARTLETT et al. setzten Triphenylphosphin mit Cyclooctaschwefel bei 25°C in Benzol um und isolierten Triphenylphosphinsulfid.^{20a)} Im ersten Reaktionsschritt greift das Triphenylphosphin nukleophil am Cyclooctaschwefel unter

Ringöffnung zu 49 an. Auf den ersten geschwindigkeits-bestimmenden Reaktionsschritt folgt das rasche "Aufrollen" der Polysulfidkette mit weiteren 7 Äquiv. Triphenylphosphin. Kinetische Messungen mit kernsubstituierten Triphenylphosphinen erbrachte eine lineare Beziehung von $\log k$ mit den σ -Werten von HAMMETT; $\rho = -2.5$ zeigt das erwartete Ansteigen der Geschwindigkeit mit wachsender Nukleophilie.

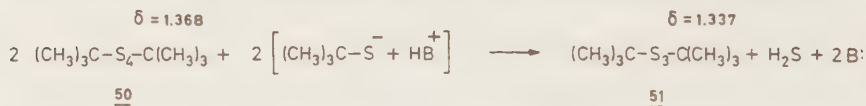
Für die Bildung einer ionischen Zwischenstufe im Primärakt spricht auch die Beschleunigung in polaren Solvenzien; in Chlorbenzol stieg im Vergleich zu Cyclohexan der k_2 -Wert auf das 208-fache. Die Umsetzung könnte nicht der zweiten Reaktionsordnung gehorchen, wenn nicht die Folgeschritte den ersten weit an Geschwindigkeit überträfen. Des weiteren fanden BARTLETT et al.^{20b)} starke und im einzelnen nicht geklärte Katalyse-Effekte (Triethylamin, H_2S).

Elementarer Schwefel reagiert in Aceton mit Cyanid-Anionen schnell und quantitativ zu Thiocyanat-Anionen, die mit $FeCl_3$ das rote $Fe(SCN)_3$ bilden. BARTLETT und SKOOK entwickelten eine titrimetrische Gehaltsbestimmung von S_8 mit KCN-Lösung.²¹⁾ Kinetische Messungen ergaben je die erste Ordnung in Cyclooctaschwefel und Cyanid. Auch hier muß also der einleitende Schritt geschwindigkeits-bestimmend sein.²²⁾



Alkanthiole reagierten nicht mit Schwefelblüte in Methylenchlorid. VINEYARD berichtete, wie in Schema 1 gezeigt, daß durch Zugabe von katalytischen Mengen Butylamin sofort eine rotorange Farbe auftrat, die er einem RS_9^- -Anion zuschrieb.²³⁾ Mit zunehmender Reaktionszeit trat Farbaufhellung ein, was auf Verschwinden des im ersten Schritt gebildeten Anions deutet. Die langket-

tigen Polysulfane reagieren mit aliphatischem Thiolat, z.B. n-, iso- und sec-Butanthiol, zu einem Gemisch von Di-, Tri- und Tetra-sulfiden.

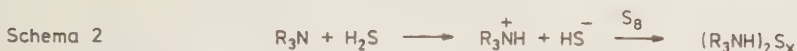


Eine geeignete analytische Methode zur Identifizierung von Polysulfan-Gemischen wurde von GRANT beschrieben.²⁴⁾ Mit zunehmender Länge der Schwefelkette erfahren die α -Protonen am C-Atom im ^1H -NMR-Spektrum einen Tieffeld-Shift. Diese Analysetechnik wurde für die mit n-Butylamin katalysierte Reaktion von Di-tert-butyl-tetrasulfid (50) mit tert-Butanthiol verwendet, die zu 95% das Di-tert-butyl-trisulfid (51) ergab.²³⁾ Beim gezeigten Reaktionsweg bestimmt die eingesetzte Thiol-Menge das Endprodukt.

SCHMIDT und TALSKY studierten Lösungen von Schwefelblüte in wäßrigem Alkalisulfid.²⁵⁾ Der Primärschritt ist analog den Reaktionen des Schwefels in organischen Lösungsmitteln; mit S^{2-} oder HS^- geht der Cyclooctaschwefel unter Nonasulfid-Bildung in Lösung. Das wesentlich reaktivere Nonasulfid wird durch weiteres S^{2-} oder HS^- zu kürzeren Ketten abgebaut; dabei werden rasch neue Ketten, S_2^{2-} , S_3^{2-} usw., aufgebaut. Diese können nun ebenfalls eingreifen und zum Kettenauf- und Kettenabbau beitragen. In wäßrigen Polysulfidlösungen liegen also keine definierten Verbindungen vor. Ist der Schwefel einmal gelöst, also der S_8 -Ring "geknackt", liegt ein komplexes Gleichgewicht verschieden langer Oligosulfid-anionen vor. Dementsprechend werden durch Ansäuern von Polysulfidlösungen nicht einheitliche Polyschwefelwasserstoffe erhalten, sondern immer Gemische.

Eventuell treten in Lösungen von Cyclooctaschwefel in primären oder sekundären-Aminen ähnliche Species wie in wäßrigen Polysulfidlösungen auf. DAVIS et al. schrieben von tiefgelben, orangeroten und grünen Lösungen unterschiedlicher Stabilität.²⁶⁾ Leitfähigkeitsmessungen legten nahe, daß solche

Lösungen unterschiedliche Polysulfid-anionen enthalten.



Durch Einleiten von H_2S in benzolische Lösungen von Schwefel und primären oder tertiären Aminen gelang KREBS et al. die Darstellung von "Wasserstoff-polysulfiden organischer Basen".²⁷⁾ Wie im Schema 2 dargestellt, dürfte der erste Schritt die Bildung von Sulfid- bzw. Hydrogensulfid-Ionen sein. Im zweiten bildet das Hydrogennonasulfid-Ion mit Aminen in Benzol schwerlösliche Salze. Die Diammoniumsalze mit $x = 6, 7$ und 9 sind gelb bis orange.

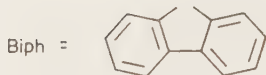
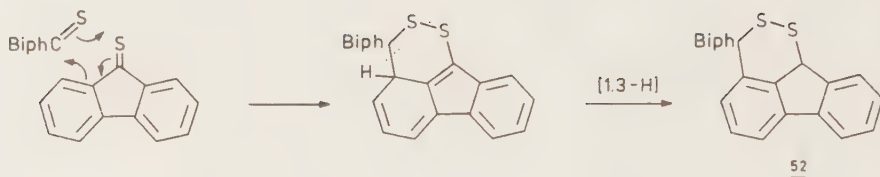
Weiter oben wurde schon auf die Nukleophilie von Thiolat-Anionen hingewiesen. PRÖBSTL setzte Cyclooctaschwefel mit Natriumthiophenolat in DMSO um und erhielt momentan eine tiefrotbraune Lösung.²⁸⁾ Träger der tiefen Farbe dürfte vor allem das S_4 -Radikal-anion sein, das von SEEL et al. untersucht wurde.²⁹⁾ Wahrscheinlich ist auch hier der erste Reaktionsschritt die Ringöffnung des Schwefels und Bildung eines Phenylnonasulfid-Anions. Mit Luftsauerstoff vergilbte die Lösung. Eine schlagartige Entfärbung beobachtete PRÖBSTL, als er Methyljodid zusetzte; der 1H -NMR-spektroskopische Nachweis des Methylphenyl-di- und -trisulfids neben Thioanisol sowie der des Dimethyldisulfids bedürfen noch der Sicherung.

2 (4 + 2)-Cycloadditionen aromatischer Thioketone mit Dienophilen

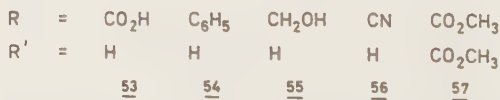
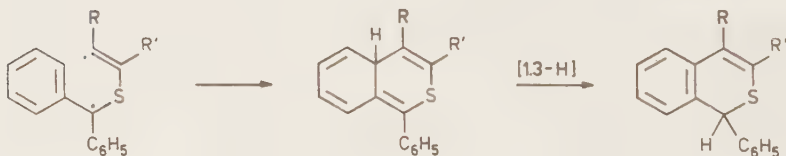
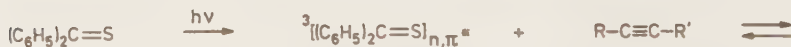
2.1 Literaturbefunde

DIELS-ALDER-Reaktionen sind (4 + 2)-Cycloadditionen, bei denen ein 6-gliedriger Ring aus Dien und Dienophil hervorgeht. Die Orbitalkontrolle erlaubt Konzertiertheit.¹⁰⁾ Elektronenliefernde Substituenten im Dien und Elektronenarmut im Dienophil steigern die Reaktivität in der "normalen" Diels-

Alder-Reaktion.



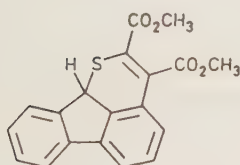
Aromatische Thione reagieren nicht nur als Dienophile;³⁰⁾ sie können auch als Diene fungieren. Die von SCHÖNBERG et al. geklärte Struktur 52 des dimeren Thiofluorenonens lehrt, daß das Thion in der Doppelrolle als Dien und Dienophil auftritt.³¹⁾ Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte 52.³²⁾



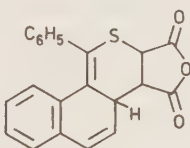
OHNO berichtete 1971 über photochemisch induzierte Reaktionen von TBP mit Acetylen-Derivaten, die zu Benzothiopyranen führten.³³⁾ Nach der (n,π*)-Anregung des Thioketons soll Übergang zum energieärmeren Triplett-Zustand erfolgen. Das TBP-Biradikal addiert sich an die Dreifachbindung des Acetylens und nach Multiplizitätswechsel wird unter Aufhebung der Aromatizität eines

Phenylringes der S-haltige Ring geschlossen. Rearomatisierung unter (1,3-H)-Shift führte zu den Benzothiopyran-Derivaten 53-57. Bemerkenswert ist die Stabilität dieser Verbindungsklasse; in den Massen-Spektren ist der Molekülionen-Peak immer auch Basis-Peak.

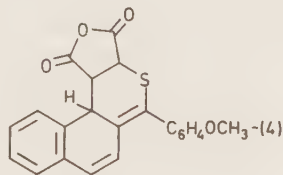
Es bedeutete eine Überraschung, daß der 1-Phenyl-1H-2-benzothiopyran-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (57) auch zu 92% als Produkt einer Dunkelreaktion von TBP und ADME auftrat. Dies wurde von GOTTHARDT und NIEBERL 1980 beschrieben ³⁴⁾ und unabhängig von KALWINSCH im hiesigen Laboratorium gefunden. ³⁵⁾ Aus Thiofluorenon und ADME erhielt KALWINSCH neben 68% dimerem Thiofluorenon 52 zu 5% das DIELS-ALDER-Addukt 58.



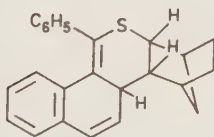
58



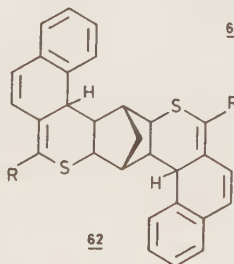
59



60



61



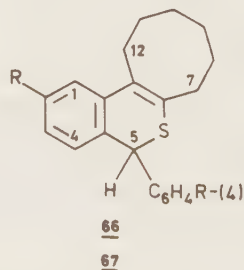
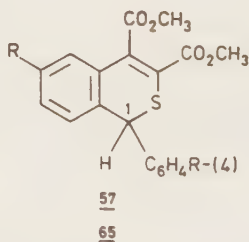
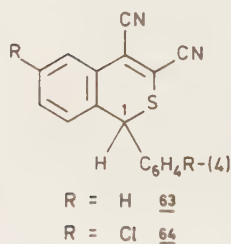
62

Analog setzten OHMURA und MOTOKI 1-Thiobenzoylnaphthalin und 2-Naphthyl-(4-methoxyphenyl)-thioketon mit Maleinsäure-anhydrid zu 59 und 60 um. Bei beiden Reaktionen kommt es zu einem "Brückenschlag" über C-1 und C-2 der Naphthalin-Reste, wobei die Rearomatisierung ausbleibt. Für die Cycloaddukte dieser Thione an Norbornen und Norbornadien wurden die Strukturen 61 und 62 mit ¹³C-NMR-Spektren belegt. ³⁶⁾

2.2 Aktivierte Acetylene

Bei der in Kap.5 beschriebenen, thermischen Cycloreversion von Trithiolanen entsteht 1 Äquivalent Thioketon. In separaten Versuchen wurden die Reaktionen der Thioketone mit 1.1 Äquiv. an aktivierten Acetylenen durchgeführt. Qualitativ zeigte 4,4'-Dichlorthiobenzophenon im Vergleich zum TBP eine gesteigerte Reaktivität gegenüber den Dienophilen; bei letzteren stieg, ausgehend vom ADME über Cyclooctin und Dicyanacetylen (hinfort DCA), die Reaktivität. DCA war so reaktiv, daß bei den Cycloadditionen mit Thioketonen gekühlt werden mußte. Die Aktivität des Cyclooctins gründet sich auf den Verlust an Ringspannung in den Cycloaddukten; (E)-Cycloocten führte zu instabilen Produkten.

Die Reaktionsgemische wurden chromatographisch aufgearbeitet und die Fraktionen umkristallisiert. Wichtige physikalische Daten sind in Tab.1 zusammengefaßt.



Die DIELS-ALDER-Reaktionen aus TBP und ADME wurde von mir nachgearbeitet.^{33,34)} Anhand der Abnahme der tiefblauen Farbe des Thioketons kann die Reaktion gut verfolgt werden. Nach 14-tägiger Umsetzung von TBP mit ADME in Chloroform bei Raumtemperatur erhielt ich 95% des 1-Phenyl-1H-2-benzothiopyran-3,5-dicarbonsäure-dimethylesters (57). Die 4-tägige Reaktion des 4,4'-Dichlorthiobenzophenons mit ADME in Benzol ergab das 4,6'-Dichlor-Derivat 65 zu 70%.

Die 12-stündige Reaktion des DCA mit TBP unter Kühlung auf 20°C in Chloroform führte zu 70% 1-Phenyl-1H-2-benzothiopyran-3,4-dicarbonitril (63). Analog erbrachte 4,4'-Dichlorthiobenzophenon 88% 64.

Nach 10 min Erhitzen in überschüssigem Cyclooctin auf 60°C waren die Thioketone dünn-schichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar. Aufarbeitung führte zu 78% 7,8,9,10,11,12-Hexahydro-5-phenyl-5H-cycloocta(c)(2)benzothiopyran (66) und zu 91% des Dichlor-Abkömmlings 67.

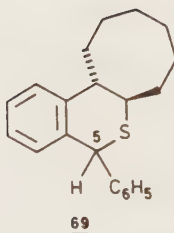
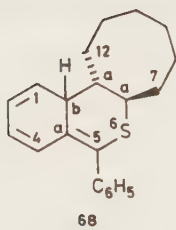
In den Massenspektren der DIELS-ALDER-Addukte zeigen die Molekülionen-Peaks hoher Intensität, was die hohe Stabilität der Verbindungen widerspiegelt. Retro-DIELS-ALDER-Reaktionen wurden in den Massenspektren nicht beobachtet.

Tab. 1. Physikalische Daten der DIELS-ALDER-Addukte; UV in CHCl₃

Verb.	¹ H-NMR (δ) CDCl ₃	¹³ C-NMR (δ)	M ⁺ (%) m/z	UV: λ (nm) (ε, M ⁻¹ cm ⁻¹)
<u>63</u>	H-1 5.39	C-1 47.2	274 (100)	367 9160
<u>57</u>	H-1 5.14	C-1 46.8	340 (100)	350 7030
<u>66</u>	H-5 4.94	C-5 46.9	306 (100)	320 5450
<u>64</u>	H-1 5.35	C-1 46.4	342 (77)	364 8550
<u>65</u>	H-1 5.11	C-1 45.3	408 (100)	350 7050
<u>67</u>	H-5 4.68	C-5 45.6	374 (33)	324 6410

2.3 (E)-Cycloocten

Die Reaktion des TBPs mit (E)-Cycloocten in abs. Benzol bei Raumtemp. erlaubte den Nachweis des nichtaromatischen Primäraddukts. Flash-Chromatographie an einer Kieselgel-Säule führte zu 87% 7,8,9,10,11,12,12a,12b-Octahydro-5-phenyl-6aH-cycloocta(c)(2)benzothiopyran (68) als hellgelbes Öl; eine korrekte CH-Analyse wurde leider nicht erhalten.



Das ^1H -NMR-Spektrum von 68 (CDCl_3) zeigt für die 6 Methylen- und 2 Methin-Protonen des Cyclooctan-Rings ein 14H-Multipllett bei δ 0.50–2.80. Für 12b-H erscheint ein Multipllett bei δ 3.05–3.30; unterbindet man die Kopplung zu 1-H, indem man bei δ 6.20 einstrahlt, so ergibt 12b-H ein Dublett mit $J_{12a,12b} = 4.4$ Hz. Ein Multipllett für zwei olefinische Protonen wurde bei δ 5.70–6.35 beobachtet; 4-H erscheint als Dublett bei δ 6.56 mit $J_{3,4} = 9.0$ Hz.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 68 zeigt bei δ 138.7, 137.0 und 136.1 drei Singulets für C-4a, C-5 und Phenyl-C. Die olefinischen C-Atome 1, 2, 3 und 4 treten als Dubletts bei δ 133.3, 124.0, 123.8 und 121.6 und die Phenyl-CH als Dubletts bei 130.2, 127.9 und 127.3 auf, wobei die unterstrichenen Signale jeweils zwei Phenyl-CH bergen. C-6a, C-12a und C-12b finden sich als Dubletts bei δ 52.7, 47.7 und 45.7. Die 6 Methylen-Gruppen des Cyclooctan-Rings ergeben 6 Triplets bei δ 33.9, 30.6, 27.3, 27.1, 24.6, und 23.8. Zusatz einer katalytischen Menge Triethylendiamin (DABCO) zur ^1H -NMR-Probe führte unter Aromatisierung des Cyclohexadien-Rings zu dem von PALACIOS beschriebenen Diastereomeren-Paar 69.³⁷⁾

Den gleichen Verlauf nahm die Reaktion des 4,4'-Dichlorthiobenzophenons mit (E)-Cycloocten. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 2) zeigt das Primäraddukt 70 der (4 + 2)-Cycloaddition. Unterband man die Kopplung zwischen 1-H und 12b-H durch Einstrahlung bei δ 3.20, vereinfachte sich das Dublett bei δ 6.09 zu einem verbreiterten Singulett; für die Verbreiterung ist wahrscheinlich eine kleine Kopplung zu 3-H verantwortlich. Strahlt man bei δ 6.09 ein, verein-

facht sich das Triplet des 12b-H bei δ 3.20 zum Dublett mit $^3J_{12a,12b} = 4.4$ Hz. 4-H zeigt ein Dublett bei δ 6.53 mit 10.0 Hz; diese Kopplung tritt auch bei 3-H auf, begleitet von zusätzlicher kleiner Kopplung zu 1-H (δ 5.80).

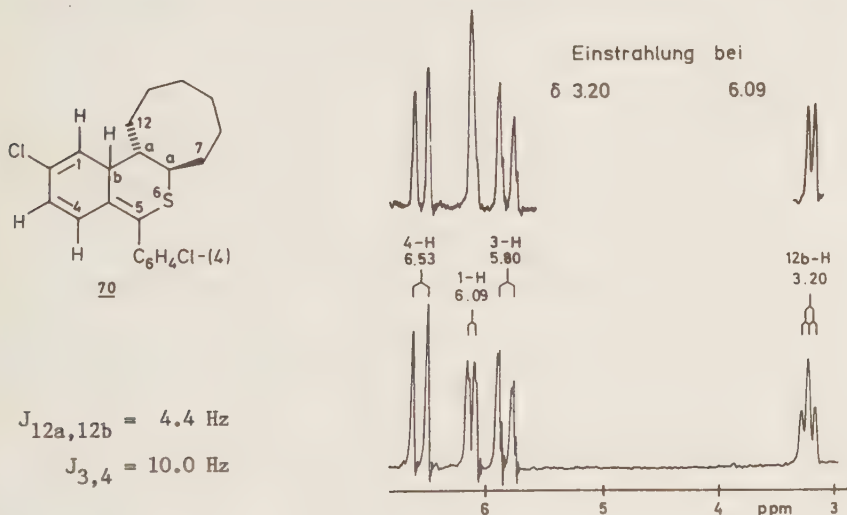


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von 70 ($\text{CDCl}_3/80$ MHz) mit Spin-Entkopplung des H-1 und H-12b

Auch von 70 war eine korrekte CH-Analyse nicht erhältlich; mit DABCO fand Aromatisierung des Cyclohexadien-Rings statt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 70 zeigt wie 68 alle erwarteten Signale.

2.4 UV/VIS-Spektren der DIELS-ALDER-Addukte

Die Benzothiopyran-Derivate sind farblos bis gelb. Für die schwache Farbe der Verbindungen ist ein $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Styrylsulfid-Systems verantwortlich.

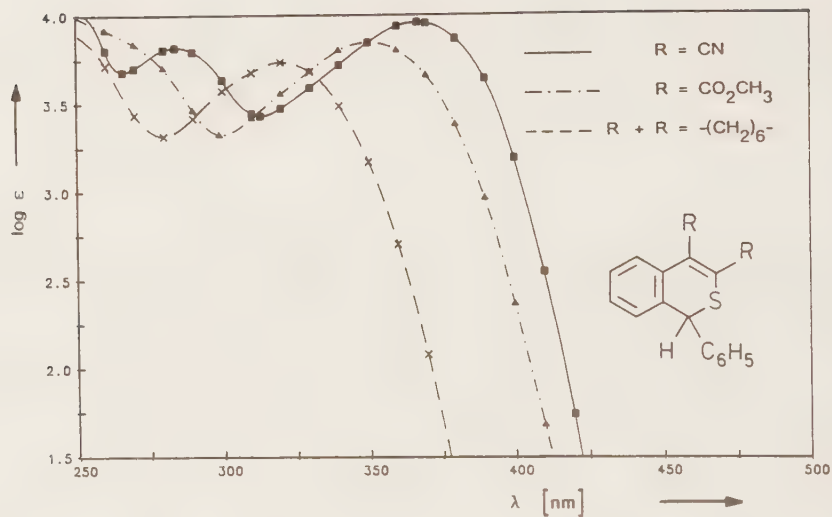


Abb.3. UV/VIS-Spektren der DIELS-ALDER-Addukte des TBP in CHCl_3

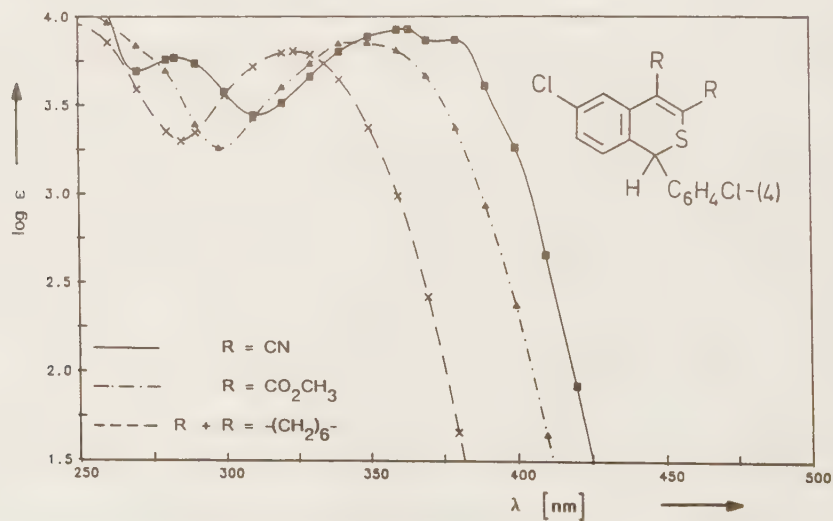
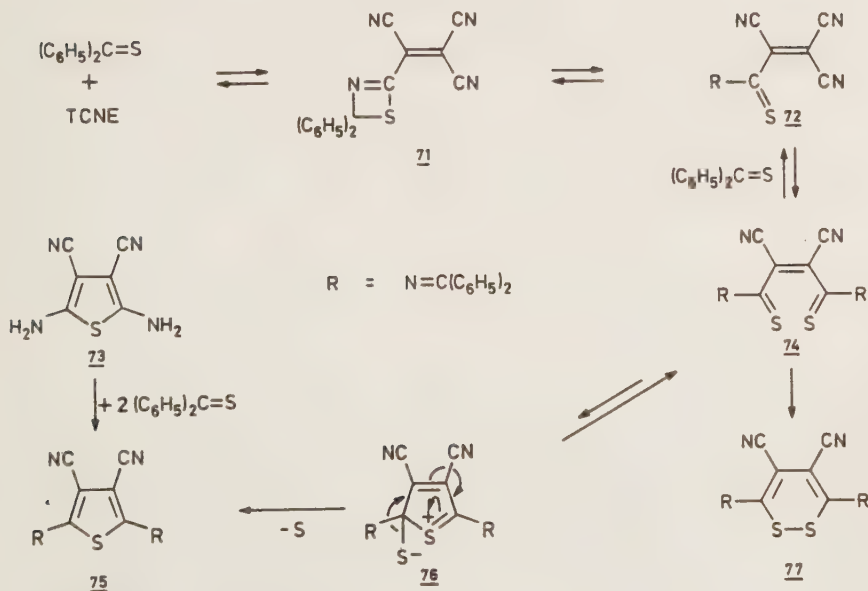


Abb.4. UV/VIS-Spektren der DIELS-ALDER-Addukte des 4,4'-Dichlorthiobenzophenons in CHCl_3

Ein Wechsel der Substituenten an der Doppelbindung von Nitril über Ester zu Alkylgruppen bringt eine hypsochrome Verschiebung des Absorptions-Maximums unter Abnahme der Extinktion mit sich. Der Vergleich mit Styrol, $\lambda_{\text{max}} = 244$ und $\epsilon = 1.2 \times 10^4$,³⁸⁾ überzeugt vom bathochromen Effekt der Einbeziehung des Schwefels. Der Austausch der Ester- gegen Nitril-Gruppen wirkt zusätzlich mit 17 bzw. 14 nm bathochrom. Den geringsten Beitrag zur Energie-Ernie-drigung des π^* -Orbitals leisten die Alkylgruppen in den Cyclooctin-Addukten 66 und 67 (Tab.1, Abb.3 und 4).

3 Die Reaktion des Thiobenzophenons mit Tetracyanethylen

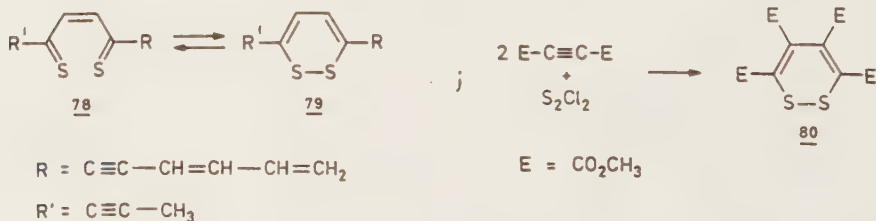
3.1 Klärung des roten 2:1-Produkts



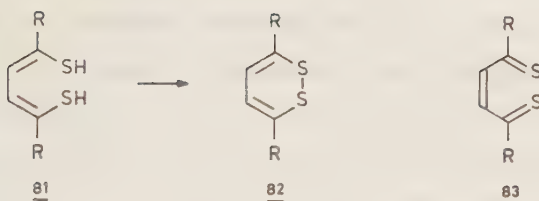
Im Münchener Laboratorium setzten KALWINSCH³⁵⁾ und MORAN³⁹⁾ TBP mit Tetracyanethylen (hinfort TCNE) um; es wurden Molverhältnis, Temperatur und Lösungsmittel variiert. MORAN wählte ein 2:1- , KALWINSCH ein 1:1-Verhältnis.

Unterschiedliche Löslichkeiten der Produkte in Chloroform/Methylenchlorid erlaubten eine Trennung: Zu ca. 20-25% wurde ein rubinrotes 2:1-Produkt $C_{32}H_{20}N_4S_2$ und zu 45% ein gelbes, um ein S ärmeres Produkt $C_{32}H_{20}N_4S$ erhalten. Anhand der spektroskopischen Daten identifizierte MORAN das gelbe Produkt als Thiophen-Derivat 75, das er auch unabhängig aus dem bekannten ⁴⁰⁾ 2,5-Diamino-3,4-dicyan-thiophen (73) mit überschüssigem TBP in siedendem DMF erhielt.

Für das rubinrote Produkt 77 - ich möchte es im folgenden als "MORAN-ROT" bezeichnen - schlug er die Valenztautomeren 74 oder 77 vor; KALWINSCH hatte sich für die Bisthioamid-Struktur mit trans-Konfiguration an der zentralen CC-Doppelbindung entschieden. MORAN-ROT färbt sich oberhalb 145°C bräunlich; es zersetzt sich oberhalb 190°C unter Farbaufhellung und bildet bei 204°C eine zähflüssige Schmelze; unter Schwefelverlust erstarrt es erneut und bildet 75, das bei 290°C schmilzt.



Gibt es Analogien? BOHLMANN und KLEIN begegneten bei einem schwefelhaltigen, pflanzlichen Acetylen einem ähnlichen Problem. ⁴¹⁾ Sie fanden die Lichtabsorption einer roten Verbindung besser mit dem Dithioketon gemäß 78 vereinbar, hielten aber auch die Mesomerie 78 $\leftrightarrow$ 79 für möglich. RIED und OCHS erhielten aus S_2Cl_2 und ADME ein gelbes, kristallines Produkt, dem ohne Diskussion die Disulfidstruktur 80 zugeschrieben wurde. ⁴²⁾ SCHROTH, BILLIG und LANGGUT überführten cis,cis-1,4-Dimercaptobutadiene 81 durch Luftoxidation im alkalischen Medium in 1,2-Dithiine 82. ⁴³⁾



Angesichts der "enormen Labilität" des Grundkörpers 82, R = H, wurden tiefrote, kristalline Verbindungen 81, R = Ar, bereitet.⁴⁴⁾ Aufgrund spektroskopischer Daten bevorzugten die Autoren 82 vor 83. HMO-Rechnungen von FABIAN et al. sprachen für die Stabilität des 1,2-Dithiin-Systems.⁴⁵⁾

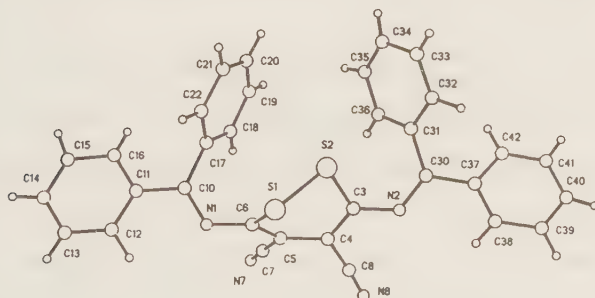


Abb. 5. Röntgenstrukturanalyse des 3,6-Bis(N-diphenylmethylenamino)-1,2-dithiin-3,4-dicarbonitrils (77)

Herr Professor H.NÖTH, München, unterwarf MORAN-ROT dankenswerterweise der Röntgenstrukturanalyse, die das Dithia-dien 77 bestätigte (Abbildung 5). MORAN-ROT liegt als cyclisches Disulfid in der Halbsessel-Konformation vor. Der S-S-Bindungsabstand von 206.6 pm entspricht dem einer normalen S-S-Einfachbindung, der C3-S2-S1-C6-Diederwinkel beträgt 58.9°. Diese Werte stimmen hervorragend mit denen der 1,2-Dithian-3,4-dicarbonensäure überein; deren S-S-Bindungsabstand beträt 207 pm und der C-S-S-C-Diederwinkel 60.0°.⁴⁶⁾

Tab. 2. Bindungsabstände, Bindungs- und Diederwinkel des cyclischen Disulfids 77; unsichere 2. Dezimale in Klammern

Bindungslängen (pm)		Diederwinkel (Grad)		Bindungswinkel (Grad)	
S1-S2	206.6 (2)	C6-S1-S2-C3	-58.9	S1-S2-C3	98.6 (1)
S2-C3	177.7 (4)	S1-S2-C3-C4	36.6	S2-C3-C4	119.1 (3)
C3-C4	136.6 (6)	S2-C3-C4-C5	10.0	C3-C4-C5	124.4 (3)
C4-C5	147.1 (5)	C3-C4-C5-C6	-34.8	C4-C5-C6	124.6 (3)
C5-C6	135.7 (5)	C4-C5-C6-S1	-5.3	C5-C6-S1	117.6 (3)
C6-S1	177.9 (4)			C6-S1-S2	97.2 (1)

Wie kommt es zur Bildung des Disulfids? Entsteht es neben 75 oder ist 77 eine Vorstufe von 75? Warum reagieren nur die cis-ständigen Nitrilgruppen des TCNE mit TBP im Gegensatz zur Auffassung von KALWINSCH? Möglicherweise ist die Bildung des Disulfids 77 der irreversible Schritt in einem System von Gleichgewichtsreaktionen. Es bedarf dazu der gewagten Annahme, daß die Reaktion der Nitrilgruppen mit TBP, d.i. die (2 + 2)-Cycloaddition unter Bildung des 1,3-Thiazetins 71 und die electrocyclische Ringöffnung zu 72 im Rahmen eines Gleichgewichts stattfinden. Auf Versuch und Irrtum könnten nun an den vier Cyangruppen solche Umsetzungen stattfinden, aber nur im Fall der Umwandlung der cis-ständigen Nitrilgruppe würde die Möglichkeit der stabilisierenden Disulfid-Bildung als Folgereaktion bestehen.

Wie erklärt man die S-Eliminierung in der Reaktion 77 → 75? Die Reaktion läßt sich durch die dreistufige Folge einer electrocyclischen Ringöffnung zu 74, Schließung zum 5-gliedrigen Ring (Zwitterion) 76 und Aromatisierung zu 75 unter S-Verlust gut erklären.⁴⁷⁾ Allerdings muß man hier das Prinzip der irreversiblen Electrocyclisierung 74 → 77 durchbrechen; der S-Verlust findet bei 200°C statt. Die Übernahme des S-Atoms aus dem Zwitterion 76 durch ge-

eignete Acceptoren oder deren nukleophiler Angriff am S von 77 - letzteres ist viel wahrscheinlicher - sollte die Aromatisierung zum Thiophen-Derivat 75 beschleunigen. Tatsächlich lieferte die Einwirkung von 1.1 Äquivalenten Triphenylphosphin auf 77 in Chloroform bei 23°C 89% kristallines 75.

3.2 Kinetische Messungen

Neben dem Eigenzerfall wurde die durch Triphenylphosphin und Triethylphosphit beschleunigte Desulfurierung gemessen. Für diese beschleunigte Desulfurierung gibt es, wie gesagt, die beiden Möglichkeiten des Schemas 3.

Schema 3

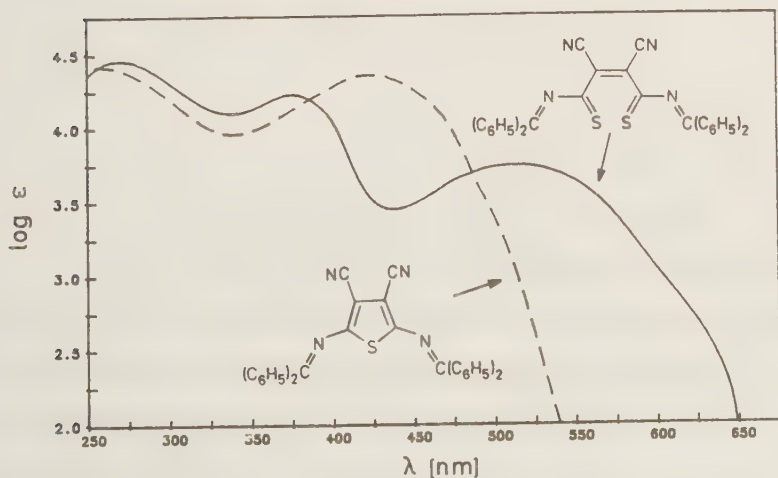
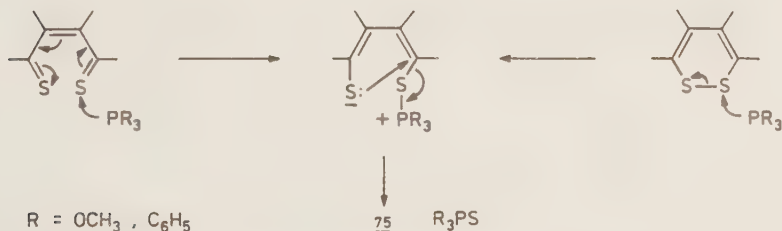
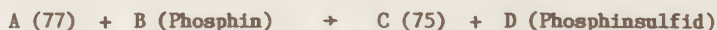


Abb. 6. UV/VIS-Spektren von 75 und 77 in Methylenchlorid

Die UV/VIS-Eigenabsorption von MORAN-ROT erlaubte die spektroskopische Ver-
 folgung der Thiophen-Bildung anhand der Abnahme der Disulfid-Konzentration.
 Gemessen wurde bei 550 (570) nm, wo $\underline{77} \epsilon = 4400$ (2750) und $\underline{75} \epsilon = 45$ (0)
 besitzt (Abb.6).

Für die Auswertung der kinetischen Messung mit Triethylphosphit und Triphe-
 nylphosphin wurde die Gültigkeit des Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ord-
 nung vorausgesetzt; für die Auswertung des Eigenzerfalls das Geschwindig-
 keitsgesetz erster Ordnung vorausgesetzt und angewendet.



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] \quad (1)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 \psi[A] \quad (2)$$

$$k_1 \psi t = \ln \frac{[A^0]}{[A^t]} \quad (3)$$

$$E = \epsilon c d \quad (4)$$

$$k_1 \psi t = \ln \frac{E^0}{E^t} \quad (5)$$

$$E = \epsilon_A [A^0] d \quad (6)$$

$$E^t = \epsilon_A [A^t] d + \epsilon_C ([A^0] - [A^t]) d \quad (7)$$

$$E^\infty = \epsilon_C [A^0] d \quad (8)$$

$$k_1 \psi t = \ln \frac{E^0(\epsilon_A - \epsilon_C)}{\epsilon_A E^t - \epsilon_C E^0} \quad (9)$$

Die Gl. (1) für die zweite Ordnung geht bei großem Überschuß von B in Gl.
 (2) für die pseudoerste Ordnung und nach Integration in Gl. (3) über. Dabei
 kennzeichnet der Index "o" Startwerte, "t" zeitabhängige Werte und "∞" End-
 werte. Gl. (5) wäre anwendbar, wenn das Produkt keine Eigenabsorption be-
 sitzt. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, gelten für die Extinktionen die
 Beziehungen (6), (7) und (8). Auflösen nach A^0 bzw. A^t und Einsetzen in die
 Gl. (3) ergibt die Beziehung (9), mit der die Auswertung erfolgte.

Division von $k_{1\psi}$ durch die als konstant betrachtete Konzentration des im Überschuß befindlichen Reaktionspartners (ca. 20 Äquivalente) führt zu k_2 ; für die Auswertung wurde die Konzentration der Überschußkomponente bei 50% Umsatz eingesetzt.

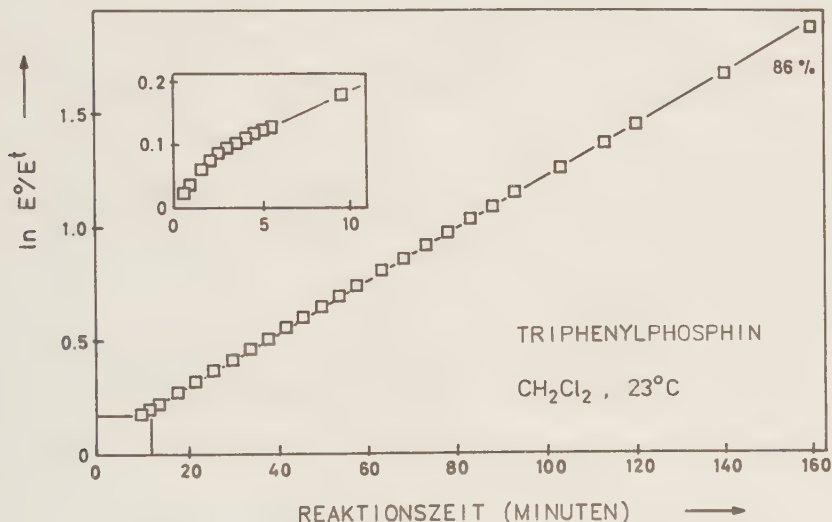


Abb. 7. Kinetik der Entschwefelung von 77 (0.404 mM) mit (C₆H₅)₃P (8.088 mM) in CH₂Cl₂ bei 23°C

Die pseudoerste Ordnung der Entschwefelung von 77 bei 23°C in Methylenchlorid mit 20 Äquivalenten Triphenylphosphin ist in der Anlaufphase nicht erfüllt (Abb.7). Trotz großer Sorgfalt und mehrfacher Wiederholung mit frisch umkristallisiertem MORAN-ROT und entgastem Methylenchlorid führte Auswertung nach Gl. (5) zum anfänglich nichtlinearen Kurvenverlauf der Abb.7. Die Ursache für den rascheren Ablauf in den ersten 10 min wurde nicht geklärt. Ob eventuell eine kleine Konzentration an 74 abreagiert? Aus dem großen linearen Stück errechnet man $10^2 k_2 = 2.38 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Einwandfrei verlief die Entschwefelung mit ca. 20 Äquivalenten Triethylphos-

phit in Methylenchlorid bei 23°C (Abb.8). Der Extinktionskoeffizient, der sich aus E^∞ ergab, stimmte gut mit dem von 75 überein.

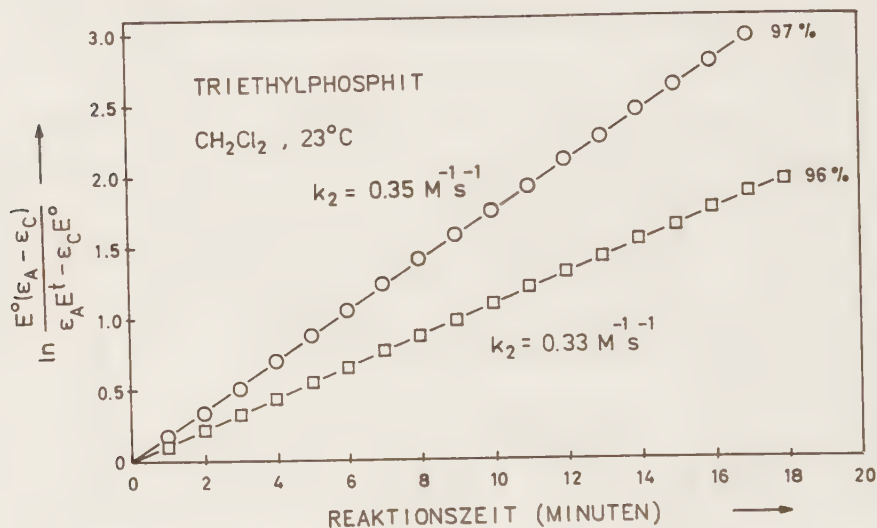


Abb. 8. Kinetik der Entschwefelung von 77 (0.277 und 0.378 mM) mit $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ (5.67 und 8.35 mM) in CH_2Cl_2 bei 23°C

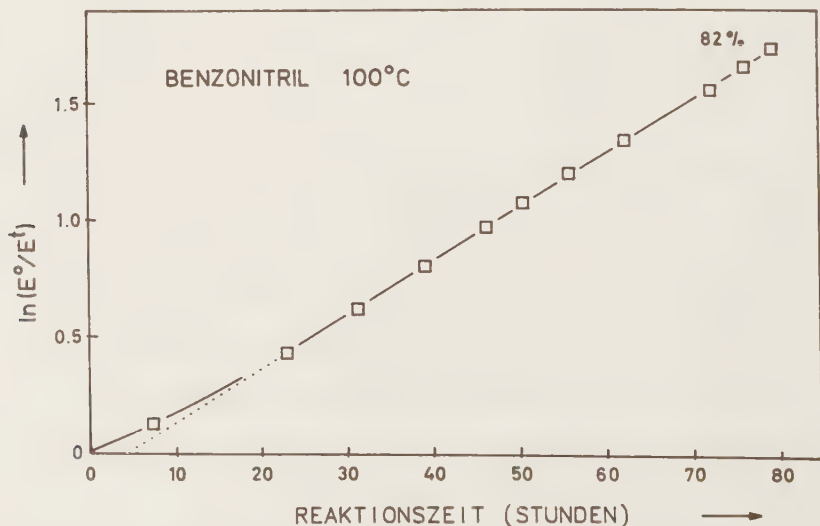
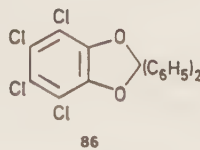
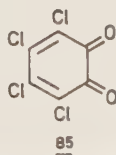
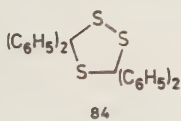


Abb. 9. Eigenzerfall von 77 (2.34 mM) in Benzonitril bei $100 \pm 0.5^\circ\text{C}$

Ich versuchte, den Eigenzerfall von MORAN-ROT zu messen. Im unpolaren Mesitylen (E_T 33.1) bei 100°C und bei 120°C ergab die Auswertung nach erster Ordnung keinen linearen Kurvenverlauf. Aus dem Konzentration-Zeit-Diagramm des Eigenzerfalls in Benzonitril (E_T 42.2, Abb.9) entnimmt man eine Induktionsperiode von 4.5 Stunden. Vermutlich ist dafür der ungeklärte Mechanismus der S_8 -Bildung aus der Zwischenstufe 76 verantwortlich. Eine Abgabe als Singulett-S-Atom kommt aus thermochemischen Gründen nicht in Frage.

4 Darstellung der 1,2,4-Trithiolane

4.1 Literaturbefunde

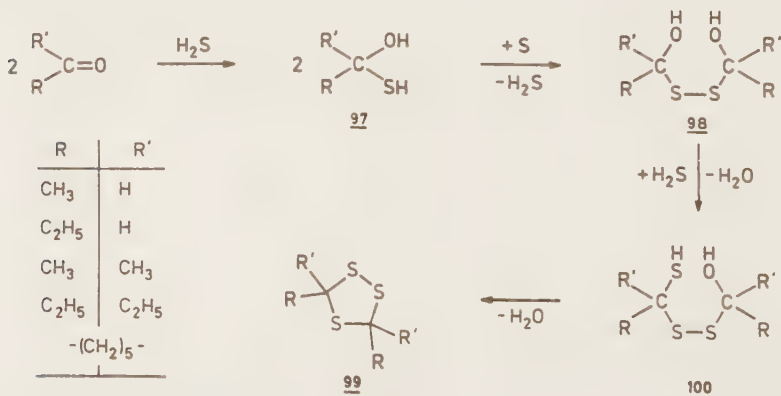


Nahezu gleichzeitig fanden STAUDINGER und SCHÖNBERG, daß bei der Einwirkung von Sauerstoff auf kristallines TBP in geringen Ausbeuten 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolan (84) gebildet wird.^{48,49)} Die farblosen Nadeln von 84 färben sich oberhalb 120°C blau. Erhitzte man das Trithiolan 84 5 Minuten auf 130°C, so trat vollständige Zersetzung in TBP und Schwefel ein.⁴⁸⁾ SCHÖNBERG und STAUDINGER bevorzugten die 1,2,4-Trithiolan-Struktur 84 vor der des 1,2,3-Isomeren. CAMPAIGNE und REID überführten 84 mit RANEY-Nickel zu 85 in Diphenylmethan; Tetraphenylethan wurde nicht gefunden.⁵⁰⁾ SCHÖNBERG und KÖNIG erhielten aus Tetrachlor-o-chinon (85) mit 2 Äquiv. TBP in Ether bei +2°C in 3 Wochen 54% des Trithiolans 84,⁵¹⁾ während ein Versuch mit äquimolaren Mengen nach 1-stdg. Kochen in Benzol 74% des 1,3-Benzdioxols 86 ergab.⁵²⁾ Die Zwischenstufe der S-übertragenden Spezies auf dem Weg zu 84 ist unbekannt.

Tab. 3. Trithioozonid-Bildung aus Thionen mit Basen oder Thiophenol bei Raumtemperatur in Benzol⁵⁵⁾

Thioketon	Base	Reaktionszeit		Ausbeute (%)
TBP	CH ₃ NH ₂ (aqua)	30	s	14
TBP	C ₆ H ₅ SH	20	h	27
TBP	(C ₂ H ₅) ₂ NH	2.5	h	12
TBP	C ₆ H ₅ NH ₂	15	h	14
Ad=S	C ₆ H ₅ NH ₂	15	h	24

Auf aliphatisch substituierte Trithiolane, die i.Vak. unzersetzt destillierbar sind, sei nur kurz eingegangen. ASINGER et al. studierten eingehend die Synthese von Di- und Tetraalkyl-1,2,4-trithiolanen durch gemeinsame Einwirkung von Schwefel und Schwefelwasserstoff auf Aldehyde oder Ketone in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen bei 0°C.⁵⁶⁾

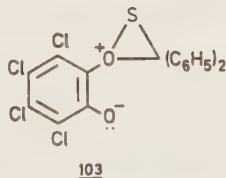
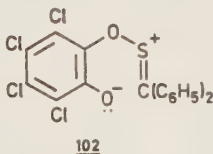
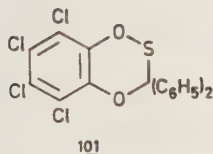


Die Anwesenheit einer Base ist für die Trithiolan-Bildung essentiell; für die Reaktion mit Aldehyden erwiesen sich sekundäre Amine, für die Reaktion mit Ketonen primäre Amine als besonders geeignet. Die im ersten Reaktionsschritt gebildete Mercaptohydroxy-Verbindung 97 wird durch elementaren

Schwefel zum Dihydroxy-disulfids 98 dehydriert. Weiteres Einwirken von H_2S ergibt unter Ersatz einer Hydroxygruppe die Verbindung 100, die unter Wasserabspaltung Ringschluß zum Trithiolan 99 eingeht. Aus aliphatischen Ketonen wurden 44-92% Trithiolane erhalten; es kann durch Nebenreaktionen zur Bildung von Tetrathianen kommen, auf die ich in Kapitel 7.1 eingehe.

4.2 Eigene Versuche

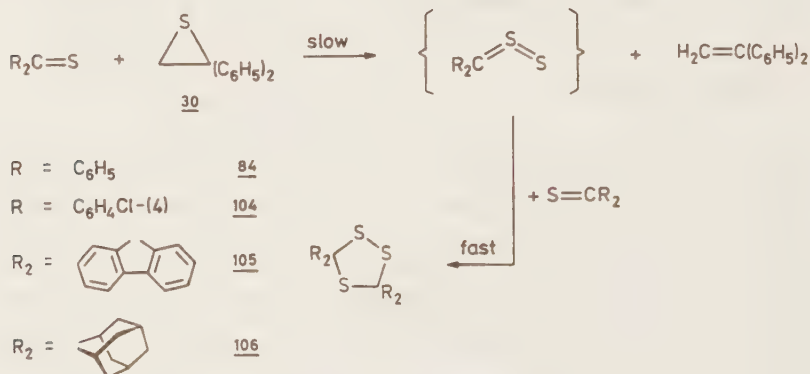
Aus vorausgehenden Studien ergaben sich zwei rationelle Darstellungen für aromatisch oder aliphatisch substituierte 1,2,4-Trithiolane. Dabei wurden Thioketone mit Tetrachlor-o-chinon (85) oder 2,2-Diphenylthiiran (30) umgesetzt. Die Reaktion mit 85 ist unverstanden; die Thioketone fungieren als S-Donor und als S-Acceptor. HUISGEN hielt einleitend eine (4 + 2)-Addition zu 101 für möglich, zog aber auch "den etwas abenteuerlichen Ablauf" 102 → 103 → 84 in Betracht, wobei TBP die Zwischenstufe 103 desulfurieren sollte.



Zur präparativen Darstellung bediente ich mich der Methoden A und B. Die erste besteht in der Umsetzung von 85 mit 3 Äquivalenten Thioketon unter Argon in abs. Ether bei +2°C unter Lichtabschluß, die in wenigen Tagen zu kristallinen Trithiolanen führte, die zweite in der Reaktion mit 30 (Tab.4).

Kinetische Messungen der 2,2-Diphenylthiiran-Entschwefelung mit Thionen bestätigten die erste Ordnung für die beiden Reaktanten (siehe Kap.6.2); aus nachstehendem Schema wurde Methode B abgeleitet. Dazu setzte man 2,2-Diphenylthiiran (30) mit 2.2 Äquivalenten Thioketon in Pentan bei Raumtemp. unter Lichtabschluß um. Weiter unten wird gezeigt, daß die Trithiolan-Bildung aus

Thiocarbonyl-S-yliden und Thionen reversibel ist und die ersteren in Thione und Schwefel zerfallen. Ich wählte Pentan als Solvens, da hier die Trithiolane schwerlöslich sind und sich durch Kristallisation dem Additions-Gleichgewicht entziehen.



Tab. 4. Physikalische Daten einiger Trithiolane

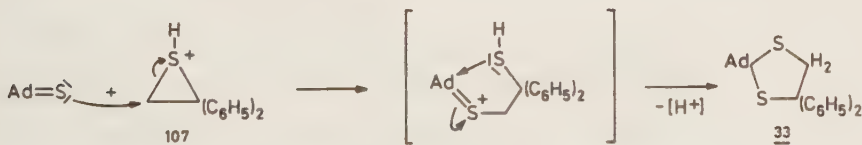
Verb.	Methode	Reaktions- zeit	Ausbeute (%)	^{13}C -NMR (δ) ^{a)} C-3 und C-5	Schmp. °C
<u>84</u>	A	28 d	49	92.6 ppm	128 u.Z.
	B	14 d	92		
<u>104</u>	A	28 d	22	91.7 ppm	131 u.Z.
	B	10 d	67		
<u>105</u>	B	24 h	54	71.1 ppm	185-186 u.Z.
<u>106</u>	B	1 h ^{b)}	80	90.3 ppm	191-192
a) in $CDCl_3$		b) i.d. Schmelze bei 100°C bereitet			

Die Trithiolane besitzen C_{2v} -Symmetrie, wodurch sich die Anzahl der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum reduziert. Diejenigen der 3,3,5,5-Tetraaryl-1,2,4-trithiolane 84 und 104 zeigen Äquivalenz aller vier Arylreste. Die Rotation ist

nicht behindert, so daß im Phenyl-Bereich nur 3 Dubletts und 1 Singulett zu erkennen sind. Folgerichtig treten im Spektrum von 105 6 Signale für beide Fluoren-Reste auf. Die Spiegelebene, die durch den Trithiolan-Ring aufgespannt wird, teilt die Adamantan-Reste von 106 mittig in zwei gleiche Hälften, was zu 7 Signalen im Off-Resonance-Spektrum führt.

Gemäß Tab.4 zeigen C-3 und C-5 der Trithiolan-Ringe von 84, 104 und 106 δ (^{13}C) zwischen 90.3 und 92.6; eine Ausnahme bildet das Fluoren-Derivat 105 mit δ 71.1. Nach mehrfachem Umkristallisieren war die C-Analyse des beigefarbenen 105 um 0.54% zu hoch bei richtigen H- und S-Werten. CAMPAIGNE und REID erhielten das Trithiolan 105 durch Autoxidation von Thiofluorenon mit Luftsauerstoff;⁵⁷⁾ ihr orangefarbenes Präparat hatte einen Zers.-P 137-138°C, also 50°C tiefer als mein Präparat.

Die Reaktion mit Adamantanthion lehrt, daß auch aliphatische Thioketone die Fähigkeit besitzen, Thiirane zu entschwefeln. Da aliphatische Trithiolane thermisch stabil sind, genügte es, das Adamantanthion zusammen mit dem Thiiran in homogener Schmelze 1 Stunde auf 100°C zu erhitzen.



Bei der Reaktion in ungereinigtem Chloroform - kleine Mengen HCl - während 12 Stunden bei 80°C nahm die Reaktion einen anderen Verlauf, der zu 93% 33 führte. Ich vermute einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Angriff des Thion-S-Atoms am sterisch weniger gehinderten C-3 des protonierten Thiirans 107; Deprotonierung und Ringschluß führen zu 33. Ferner lösten die Säurespuren die Trimerisierung des Adamantanthions aus; das überschüssige Thion war zu 73% trimerisiert. Das Produkt war mit dem von GREIDANUS beschriebenen mit Methansulfonsäure

trimerisierten Adamantanthion identisch.⁵⁸⁾ Last not least waren noch 7% 1,1-Diphenylethylen und H_2S nachweisbar; geringe Mengen des Trithiolans 106 wurden durch Dünnschichtchromatographie nachgewiesen.

Als Adamantanthion mit 30 in abs. Benzol 22 Stunden bei 80°C umgesetzt wurde, ergab die 1H -NMR-Standardanalyse 88% 1,1-Diphenylethylen; 13% 30 waren unverändert. Durch Kristallisation isolierte ich 81% Trithiolan 106; 33 und trimeres Adamantanthion waren nicht entstanden. Die gleiche Reaktion unter Zusatz von 11 mol% Trifluoressigsäure (bezogen auf 30) führte bei 90% Thiiran-Umsatz zu 66% 1,1-Diphenylethylen, 29% 33 und 58% trimerem Adamantanthion.

Mit Thioxanthion und 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon wurden nach beiden Methoden keine Trithiolane erhalten; man erhielt die Thioketone unverändert zurück.

5 Trithiolane als Quelle der Thiocarbonyl-S-sulfide

5.1 Thermolyse des 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolans

STAUDINGER und FREUDENBERG erhitzten 4.2 g 84 5 min auf 130°C und destillierten 3.2 g (81%) TBP; 150 mg Schwefel verblieben im Rückstand.⁴⁸⁾ Dieser Zerfall ist problematisch. Ist es denkbar, daß das Trithiolan eine symmetrie-erlaubte Fragmentierung in zwei Moleküle Thiobenzophenon und ein S-Atom eingeht? Die hohe Standard-Bildungsenthalpie des Singulett-Schwefels von $\Delta H_f^0 = 92.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ macht dies unwahrscheinlich.⁵⁹⁾

Lösungen des Trithiolans färben sich bereits schon wenig oberhalb Raumtemp. blau; die Aktivierungsenergie des Zerfalls kann also nicht hoch sein. Einen attraktiven Zerfallsweg bietet die 1,3-dipolare Cycloreversion, die zu kleinen Gleichgewichts-Konzentrationen an TBP und Thiobenzophenon-S-sulfid (91) führt.

mische aufgenommen (Abb.16); 1% 111 war neben 99% TBP leicht sichtbar.

In zwei Versuchen führte ich die Thermolyse von 84 durch. Im einen wurde 0.5 M Trithiolan in Chloroform 16 h unter Rückfluß gekocht, im anderen wurde 84 1 Stunde in der Schmelze auf 130°C erhitzt. Anschließende Destillation bei 120–140°C/10⁻³ Torr führte zu 75 bzw. 78% reinem TBP; der Dithiobenzoessäurephenylester (111) war im Destillat IR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Dieses Ergebnis widerlegt SENNING's Auffassung, daß das Thiobenzophenon-S-sulfid (91) über 110 in 111 übergeht.

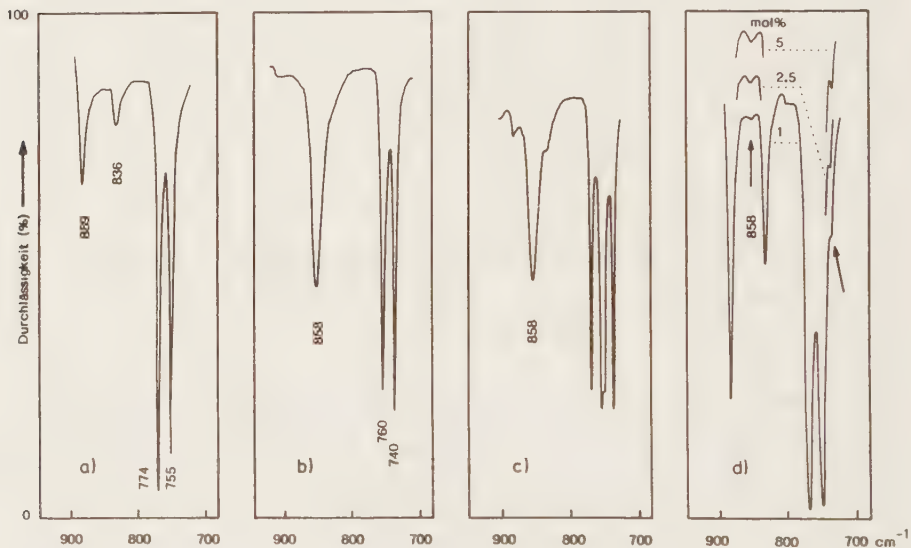


Abb.16. IR-Spektren in CS₂ von a) TBP, b) Phenylester 111, c) äquimolares Gemisch von TBP und 111 und d) TBP mit 1.0, 2.5 und 5.0% 111

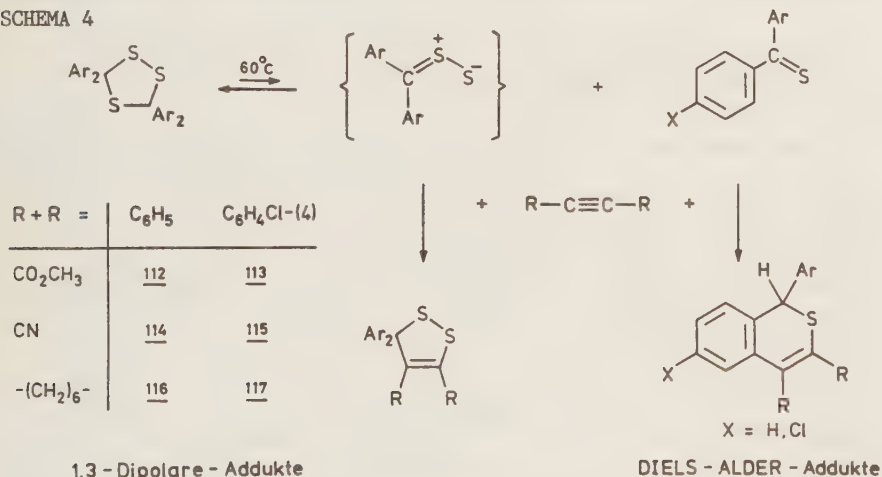
5.2 1,3-Cycloadditionen des Thiobenzophenon-S-sulfids und seines 4,4'-Dichlorderivats

Den besten Nachweis, den man für das Auftreten der intermediären Thion-S-

sulfide bei der Thermolyse von Trithiolanen führen kann, ist das Abfangen mit reaktiven Dipolarophilen.

Wie im Reaktionsschema 4 dargestellt, schließen sich an die langsame Cycloreversion des Trithiolans zum Thion und Thion-S-sulfid drei Folgereaktionen an: Konkurrierende 1,3-dipolare Cycloadditionen an das Thion (Rückbildung des Edukts) und das zugesetzte Dipolarophil sowie der oben beschriebene S-Verlust unter Bildung eines zweiten Moleküls Thion. Dabei ist wichtig, daß die Vereinigung des Thion-S-sulfids mit dem zugesetzten Dipolarophil irreversibel ist.

SCHEMA 4



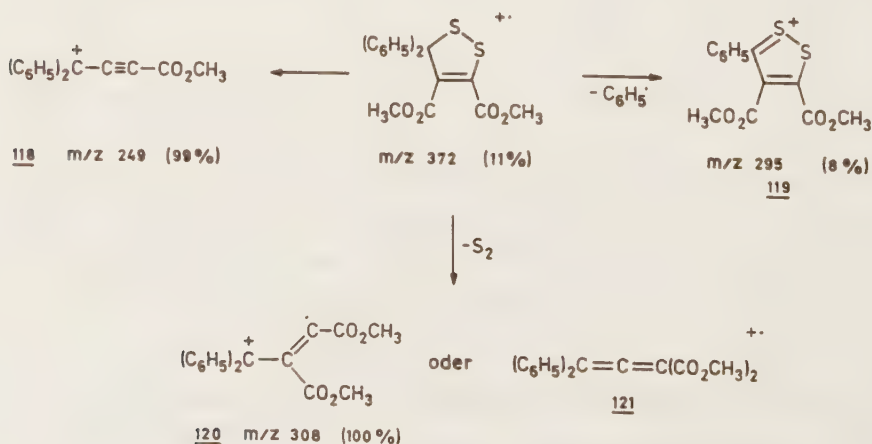
Aktiviert Acetylene dienen als Dipolarophile zum Abfangen des intermediären Thion-S-sulfids sowie als Dienophil gegenüber dem Thion, das aus der Cycloreversion hervorging. Die abträgliche Schwefelabgabe aus dem Thion-S-sulfid ließ sich mit zwei Maßnahmen zurückdrängen: Geringe Stationärkonzentration des Thion-S-sulfids (niedrige Temperatur) sowie hohe dipolarophile Aktivität des zugesetzten Abfang-Reagenz. Die gleiche Elektronegativität von C und S auf der PAULING-Skala ließ vermuten, daß wie gegenüber Thiocarbonyl-S-yliden auch bei den Thiocarbonyl-S-sulfiden elektronenarme Dipolarophile

geeignet sind.

Das Trithiolan wurde mit mindestens 2 Moläquivalenten Dipolarophil umgesetzt. Bei Verwendung der flüssigen Dipolarophile ADME und Cyclooctin wurde auf ein Lösungsmittel verzichtet; die Reaktionen mit DCA und Adamantanthion führte ich in Chloroform durch. Die Reaktionsgemische wurden unter Argon 4 Stunden auf 60°C erhitzt und anschließend schonend vom Überschuß des Dipolarophils befreit. Die Produktgemische wurden chromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Essigester getrennt; dabei hatten die 1,3-dipolaren Cycloadukte größere R_f -Werte als die gleichzeitig gebildeten DIELS-ALDER-Addukte.

5.2.1 Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Das Reaktionsprodukt aus Trithiolan 84 und ADME war durch TBP tiefblau gefärbt. Die ^1H -NMR-Standardanalyse nach Entfernung von ADME ergab 68% 1-Phenyl-1H-2-benzothiopyran-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (57) und 83% 3,3-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (112). Das letztere fiel in hellgelben Kristallen an.

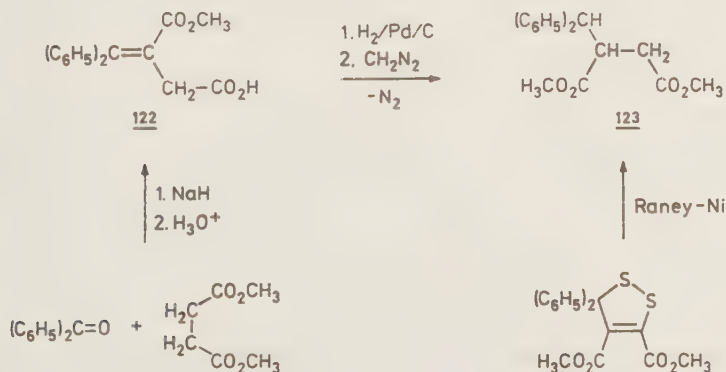


Das Massenspektrum (Schema vorstehend) des 1,2-Dithiols 112 zeigt den Mole-

külpeak m/z 372 zu 11%. S₂-Abspaltung aus 112 führt zum Basispeak, wobei 120 und 121 zur Wahl stehen. Fast genau so stark (99%) ist das Signal m/z 249, vermutlich 118. Phenyl-Abspaltung aus 112 liefert das aromatische Dithiolium-ion 119 zu 8%.

Die Spiegelebene des Dithiols 112 führt zur Äquivalenz der Phenyl-Gruppen am C-3. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt für beide Phenyl-Gruppen die erwarteten 4 Signale, ein Singulett bei δ 139.7 und drei Dubletts bei 129.2, 128.2 und 127.8. C-4 und C-5 zeigen Singuletts bei δ 141.1 und 139.5. Bedingt durch Nachbarschaft des S, Allylstellung und doppelte Benzylposition tritt das C-3-Singulett tief auf, bei δ 80.2.

Das ¹H-NMR-Spektrum von 112 zeigt für die Methylester-Gruppen zwei Singuletts bei δ 3.41 und 3.78; das letztere (4-CO₂CH₃) ist unter dem Einfluß der vic.-Phenylreste hochfeld-verschoben.



Einen chemischen Strukturbeweis bot die Desulfurierung des 1,2-Dithiols 112 mit überschüssigem RANEY-Nickel in Benzol, die zu 75% 2-(Diphenylmethyl)-bernsteinsäure-dimethylester (123) führte. Im ¹H-NMR-Spektrum ergeben die diastereotopen 3-H₂-Protonen ein Multiplett bei δ 2.2-2.9; die Methylestergruppen sind verschieden und das Benzhydrylproton koppelt mit 2-H zum Du-

blett. Aufschlußreicher ist das ^{13}C -NMR-Spektrum, das mit 6 Dubletts und 2 Singulett die Diastereotopie der beiden Phenylreste anzeigt. Im Massenspektrum von 123 tritt das Benzhydrylkation (m/z 167) als Basispeak auf. Ein Vergleichspräparat von 123 gewann ich durch STOBBE-Kondensation⁶⁰⁾ von Benzophenon mit Dimethylsuccinat über den schon beschriebenen Halbester 122,⁶¹⁾ der katalytisch hydriert und mit Diazomethan verestert wurde.

Analog ergab das 3,3,5,5-Tetra(4-chlorphenyl)-1,2,4-trithiolans (104) mit ADME ein tiefrotes Reaktionsgemisch. Die ^1H -NMR-Analyse wies auf 72% des DIELS-ALDER-Addukts 65 und 68% des ^3H -Dithiols 113. Aus den ^{13}C -NMR-Spektren erschließt man auch hier wieder auf die Spiegelsymmetrie von 113. Das Massenspektrum von 113 zeigte den Molekülpeak m/z 440 zu 27%. Die S_2 -Abspaltung, die beim halogenfreien 1,2-Dithiol 112 zum Basispeak führte, ergab hier nur ein 6%-Fragment. Basispeak ist ein Fragment m/z 344.

5.2.2 Weitere aktivierte Acetylene

Die Reaktion des Trithiolans 84 mit Dicyanacetylen in siedendem Chloroform war merklich rascher als die mit ADME und führte nach 4 h zu 71% DIELS-ALDER-Addukt 63 und 76% 1,2-Dithiol 114 (tiefgelbe Nadeln). Das ^{13}C -NMR-Spektrum entsprach der symmetrischen Struktur; die Nitril-C-Singulett liegen bei δ 112.9 und 109.9, das C-3 bei δ 78.6.

Im Massenspektrum von 114 trat der Molekülpeak zu 18% auf; die bedeutendste Fragmentierung (100%) war die S_2 -Abspaltung unter Bildung des Radikalkations m/z 242.

Analog ergab das Trithiolan 104 mit Dicyanacetylen ein tiefrotes Reaktionsgemisch; säulenchromatographische Trennung führte zu 68% DIELS-ALDER-Addukt 64 und 27% 1,2-Dithiol 115 (tiefgelbes, unbeständiges Öl). Zwei Elementaranalysen ergaben bei richtigen H- und N- einen um 2.8% zu hohen C-Wert. Das

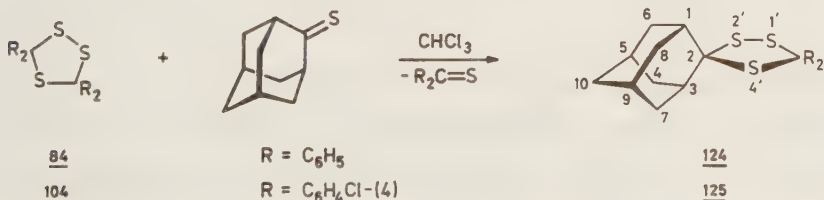
^{13}C -NMR-Spektrum von 115 bestätigte die bilaterale Symmetrie. Das Massenspektrum von 115 zeigte den Molekülpeak <1%; Hauptfragment (100%) ist HCl^+ , S_2^+ trat zu 18% auf.

Nach Reaktion des Trithiolans 84 mit Cyclooctin und Entfernung von Cyclooctin ergab die ^1H -NMR-Standardanalyse 98% DIELS-ALDER-Addukt 66; durch Kristallisation wurden 66% 1,2-Dithiol 116 (klare, gelbe Quader) gewonnen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt die Spiegelsymmetrie von 116. Das Massenspektrum von 116 zeigt den Molekülpeak m/z 338 zu 2%; S_2^- bzw. H_2S_2 -Abspaltung ergab die Fragmente m/z 274 und 272 zu 61 bzw. 100%.

Die ^1H -NMR-Standardanalyse der tiefroten Reaktionsmischung aus Trithiolan 104 mit Cyclooctin ergab 91% DIELS-ALDER-Addukt 67, für 117 fanden sich keine spezifischen Signale. Dickschichtchromatographisch wurden 55% 1,2-Dithiolan 117 als gelbes Öl erhalten.

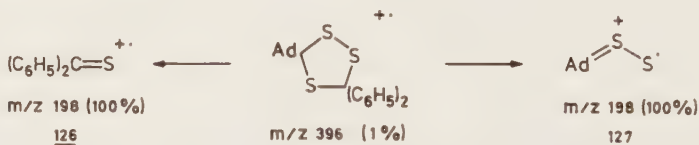
Im Massenspektrum von 117 tritt der Molekülpeak zu 21% auf und S_2 -Abspaltung liefert zu 45% das Fragment m/z 342; Basispeak ist das Allyl-Kation.



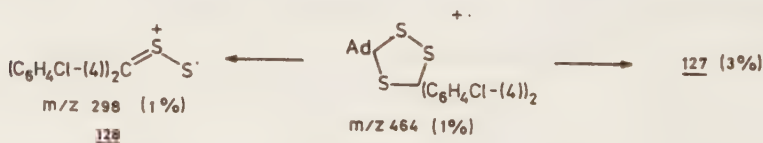
Adamantanthion ist ein Dipolarophil, aber als Dienophil nicht genügend aktiv. Bei der Reaktion der Trithiolane 84 und 104 mit 1,4 Äquivalenten Adamantanthion entstanden die Cycloaddukte 124 und 125 zu 81% bzw. 83%. Vom Bruttoprozeß gesehen, werden die aromatischen Thione aus den Trithiolanen durch Adamantanthion verdrängt. Der Gewinn an Konjugationsenergie in den freigesetzten Thioketonen dürfte für die Verschiebung des Gleichgewichts auf die rechte Seite verantwortlich sein. Beide Cycloaddukte färben sich am

Schmelzpunkt blau, was die Abspaltung von TBP bzw. seinem 4,4'-Dichlorderivat unter Freisetzung von Adamantanthion-S-sulfid anzeigt.

124 und 125 besitzen Spiegelsymmetrie; die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die erwartete Anzahl der Signale.



Im Massenspektrum von 124 (Schema) trat das Molekülion m/z 396 schwach auf. Das Fragment mit der Masse m/z 198 (100%) kann sowohl dem TBP-Radikalkation 126, als auch dem Adamantanthion-S-sulfid 127 zugeordnet werden; eine Hochauflösung bringt aufgrund der Massengleichheit beider Fragmente keine Entscheidung.



Das Massenspektrum von 125 zeigte das Molekülion m/z 464 zu 1%. Durch Cycloreversion entstanden die Thion-S-sulfide 127 und 128 zu 3 bzw. 1%. In allen Adamantanthion-Derivaten ist das Adamantanthion-radikalkation Basispeak.

5.3 UV/VIS-Spektren der 1,2-Dithiole

Die gelbe Farbe der 1,2-Dithiole wird durch Absorption im Blauen bis Violetten hervorgerufen. Analog zu den Spektren der DIELS-ALDER-Addukte sind die Absorptionsmaxima der 1,2-Dithiole vom Cyclooctin- über ADME- und Dicyan-Derivat zu größeren Wellenlängen verschoben (Abb.17). Die Chlorsubstitution hat einen geringeren hypsochromen Effekt (Abb.18).

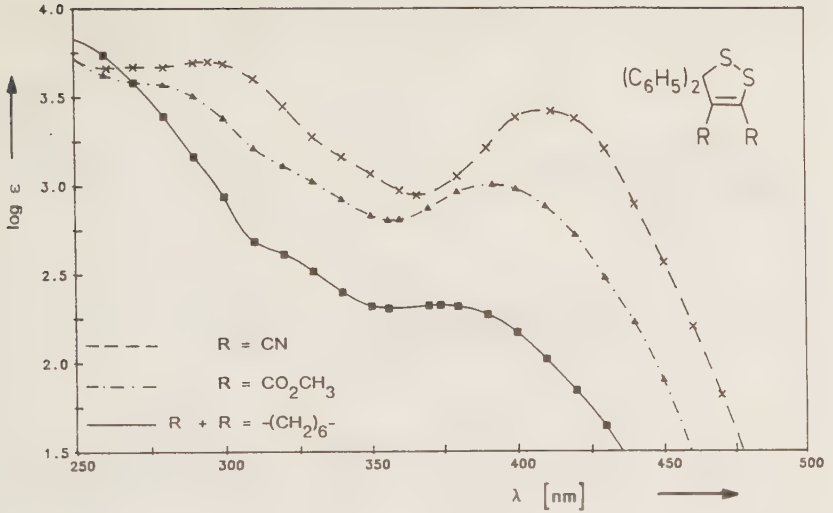


Abb.17. UV/VIS-Spektren der Thiobenzophenon-S-sulfid-Addukte in CHCl₃

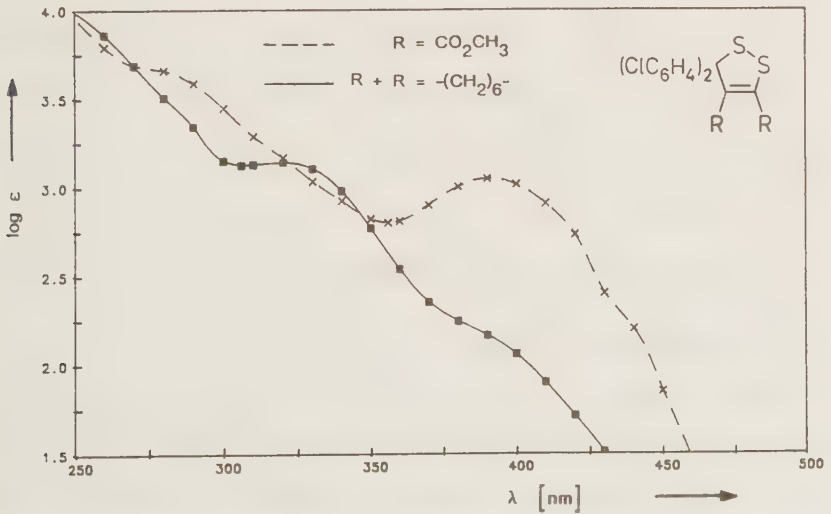
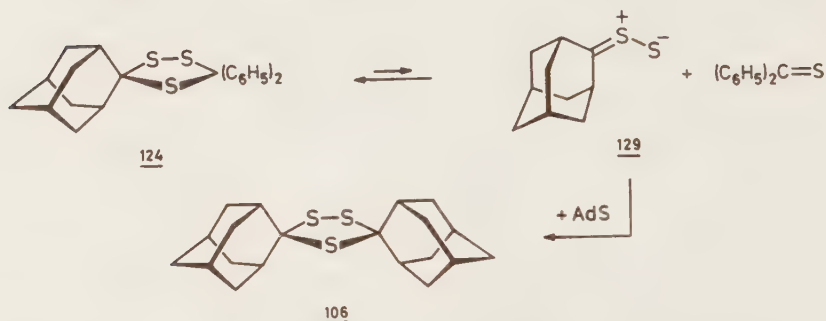


Abb.18. UV/VIS-Spektren der 4,4'-Dichlothiobenzophenon-S-sulfid-Addukte in CHCl₃

5.4 Thermolyse des 5',5'-Diphenylspiro(adamantan-2,3'-(1,2,4)trithiolans) in Gegenwart von Adamantanthion



Am Schmelzpunkt von 124 (131-132°C) trat Blaufärbung auf, was Cycloreversion unter Bildung von TBP und Adamantanthion-S-sulfid (129) anzeigte. 124 reagierte mit überschüssigem Adamantanthion in der Schmelze bei 130°C zu 57% Trithiolan 106 und TBP. Für die eindeutige Richtung ist einerseits der Gewinn an Konjugationsenergie im freiwerdenden TBP verantwortlich, andererseits ist 106 thermostabil; eine Cycloreversion war nicht nachweisbar. In der Mischung mit einer authentischen Probe aus 2,2-Diphenylthiiran und Adamantanthion trat keine Schmelzpunkt-Depression auf.

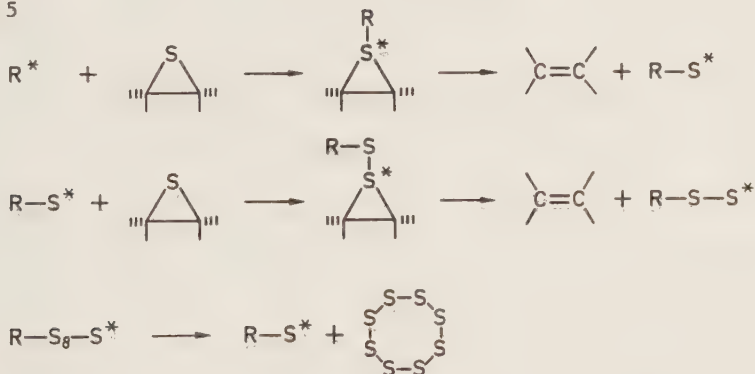
6 2,2-Diphenylthiiran als S-Überträger

6.1 Eigenzerfall des Thiirans

LI XINGYA beobachtete, daß 2,2-Diphenylthiiran (30) bei Raumtemperatur unter Schwefelverlust 1,1-Diphenylethylen bildete. Die Halbwertszeit lag zunächst bei 16 Stunden und wurde mit zunehmender Reinheit größer, was Katalyse nahelegte.⁵⁴⁾ HUISGEN postulierte den Mechanismus des Schemas 5.⁶²⁾ Ein Katalysator R^* lagert sich an den Thiiran-Schwefel an, worauf chelotrope Eliminierung zu Olefin + RS^* führt. RS^* reagiert thiophil mit dem nächsten Thiiran

und so fort. Hat die Schwefelkette am Rest R mindestens 9 S erreicht, kann sie sich "zusammenrollen" und unter Regeneration von RS^* Cyclooctaschwefel abspalten.

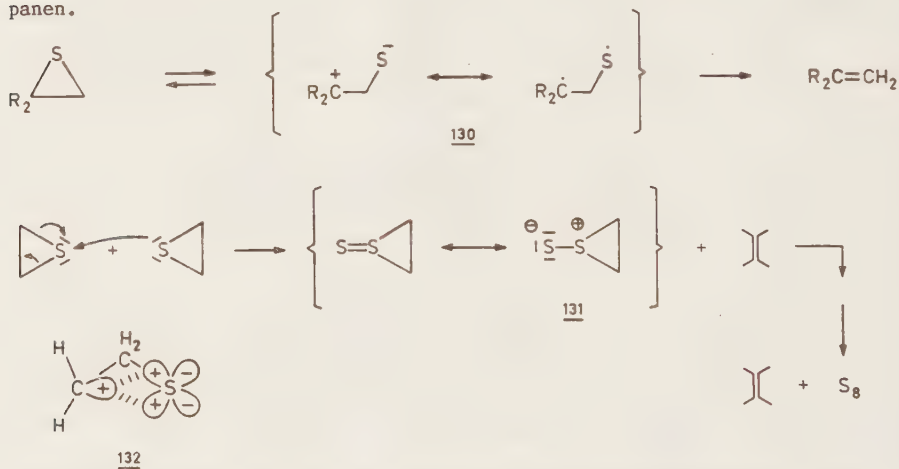
SCHEMA. 5



R^* : Radical $R^\cdot$ or Anion R^- ?

PRÖBSTL hat sich in seiner Dissertation mit der nukleophilen Katalyse der Thiiran-Entschwefelung befaßt.²⁸⁾ Über den Mechanismus der spontanen, nicht-katalysierten Thiiran-Entschwefelung ist wenig bekannt. In wichtigen Arbeiten befaßte sich STRAUZ mit der Thiiran-Bildung aus Olefinen mit Singulett- und Triplett-S-Atomen, die durch Photolyse des Kohlenoxysulfids zugänglich sind.⁶³⁾ Die Standardbildungsenthalpien ΔH_f^0 für beide Spezies, $S(^1D_2)$ und $S(^3P_2)$, betragen $92.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $65.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. STRAUZ et al. studierten die Thermolyse des unsubstituierten Thiirans bei vermindertem Druck und 225°C in der Gasphase.^{59a)} Der symmetrie-erlaubte Zerfall zu Ethylen und Singulett-S-Atom wäre mit 85 kcal mol^{-1} endotherm; die Reaktion folgte jedoch der ersten Ordnung mit nur $E_a = 40.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -2.5 \text{ e.u.}$. Um die Diskrepanz zu glätten, postulierte STRAUZ ein elektronisch angeregtes Thiiran 132 (Thiatri-methylen), das mit einem nicht angeregten Thiiran-Molekül, zu S_2 und zwei Molekülen Ethylen, eventuell über 131, abreagiert. Will

man an der experimentell beobachteten ersten Reaktionsordnung festhalten, muß der Übergang des Thiirans in 132 irreversibel sein, was zu bezweifeln ist. Die rascheste Reaktion der Trimethylene ist der Ringschluß zu Cyclopropanen.



PRÖBSTL beobachtete beim Zerfall des cis-2,3-Diphenylthiirans in (D_6)DMSO bei 34°C nach 24 Monaten 56% Umsatz; neben Schwefel waren zu 56% cis- und trans-Stilben (1:1) entstanden.²⁸⁾ trans-2,3-Diphenylthiiran zerfiel ca. 10-mal rascher als das cis-Thiiran; die Zerfallsprodukte waren S_8 und trans-Stilben.

Ich verfolgte die Kinetik der Schwefelabgabe aus 2,2-Diphenylthiiran (30) ^1H -NMR-spektroskopisch in (D_6)DMSO; das Thiiran besitzt ein Singulett bei δ 3.34, das 1,1-Diphenylethylen ein solches bei 5.55. Durch Auswertung der Maschinenintegrale wurde die Abnahme des Thiirans und Zunahme des Olefins in Prozent der Summe für jeden Meßpunkt bestimmt.

Zur Vermeidung unerwünschter Katalyse legte ich in meinen Versuchen auf größte Reinheit von Gerät und Material wert. Das Thiiran wurde mehrfach schonend aus Pentan umkristallisiert. Das analysenreine Präparat schmolz bei 43.5-44°C (Lit.64: 39-42°C); die Schmelze trübte sich dann nicht mehr durch

Schwefel-Bildung.

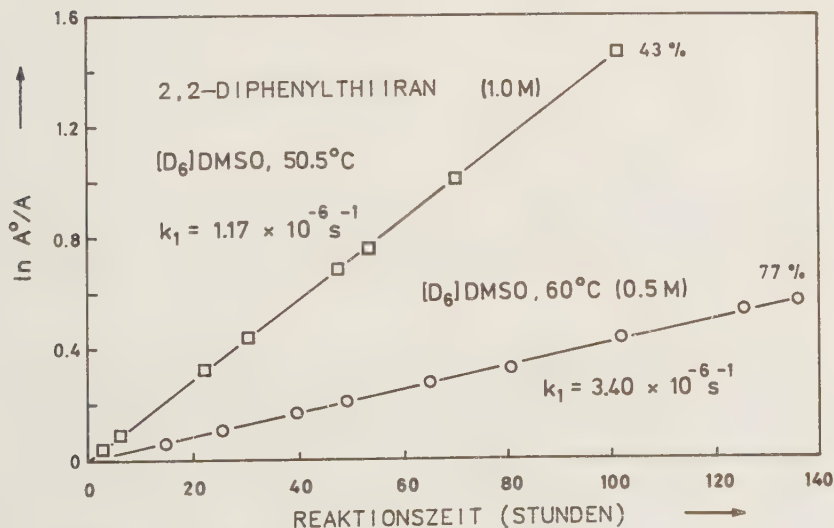
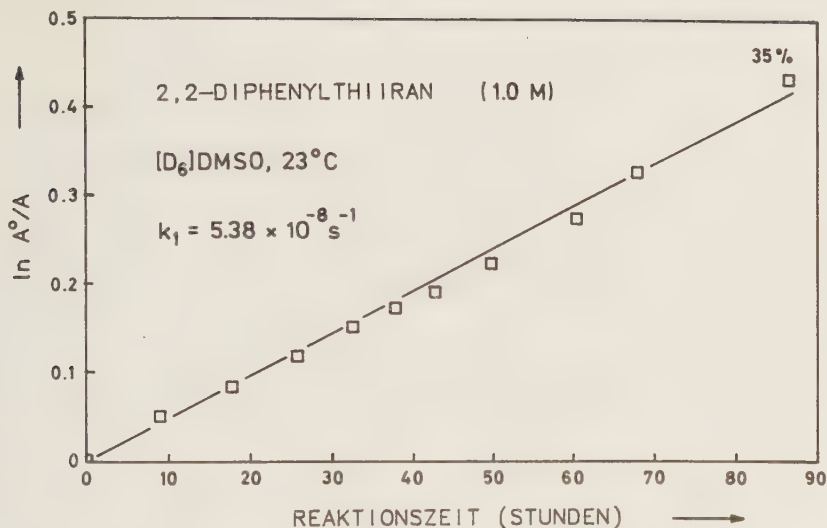


Abb.10. Kinetik der Schwefelabgabe aus 30 in $(D_6)DMSO$ bei a) $23^\circ C$, b) $50.5^\circ C$ und $60^\circ C$

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung und EYRING-Parameter des Zerfalls von 30 in (D₆)DMSO

10 ⁸ x k ₁ (s ⁻¹) bei				ΔH [*]	ΔS [*]
23°C	34°C	50.5°C	60°C	(kcal mol ⁻¹)	(e.u.)
5.38	15.1	117	340	21.7	-19
	18.8				

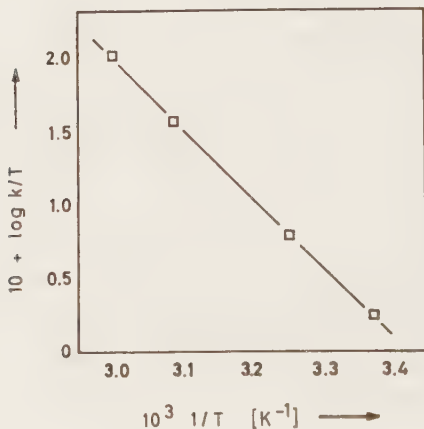


Abb. 11. Zerfall von 30 in (D₆)DMSO; log k₁/T als Funktion der reziproken Temperatur

Die Schwefelabgabe aus 30 folgte bis zu den in Abb. 10 angegebenen Umsätzen der ersten Reaktionsordnung. Bei 23°C war der S-Verlust mit t_{1/2} = 150 Tagen langsam; daher wurden weitere kinetische Messungen bei 50.5°C und 60°C durchgeführt. Zwei Messungen bei 34°C wurden von PRÖBSTL übernommen (Tab. 5). Obwohl die Reproduzierbarkeit nicht geprüft wurde, sei die Berechnung der Aktivierungsparameter gewagt. Abb. 11 zeigt die Berechtigung; der Korrelationskoeffizient für die Ermittlung von ΔH^{*} betrug r = 0.9997. Monomoleku-

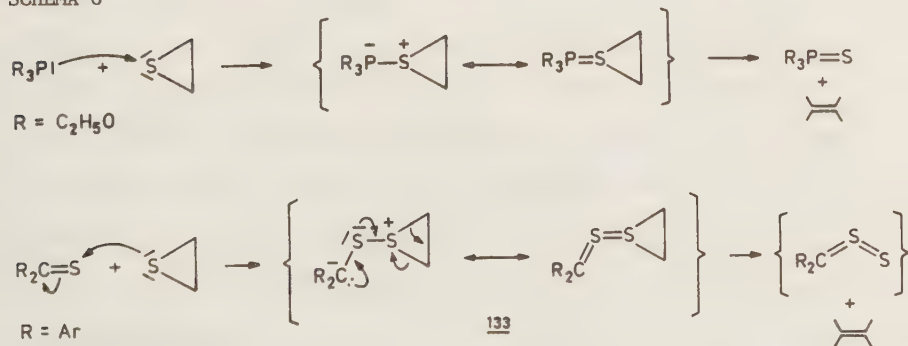
lare Reaktionen von Neutralkmolekülen besitzen kleine Aktivierungsentropien, meist im positiven Bereich. STRAUZ fand $\Delta S^\ddagger = -2.5$ e.u. für den Zerfall des unsubstituierten Thiirans.^{63b)} Der große negative $\Delta S^\ddagger$ -Wert für den 2,2-Diphenylthiiran-Zerfall weist eher auf eine bimolekulare Reaktion, was im Widerspruch zur beobachteten ersten Reaktionsordnung steht.

Ob man wohl im polaren Solvens DMSO mit einer Sovatation der Zwischenstufe rechnen kann? Der negative $\Delta S^\ddagger$ -Wert ginge dann auf Elektrostriktion von Solvens-Molekülen zurück. Bei Trimethylenen sieht die MO-Behandlung bekanntlich ein Kontinuum zwischen Biradikal und Zwitterion vor, wie es 130 ausdrückt. Bezüglich der Reversibilität tritt die gleiche Schwierigkeit wie bei STRAUZ auf.

Nicht minder spekulativ ist PRÖBSTL's Annahme, daß ein Thiil-Radikal $R-S^\bullet$ oder gar ein Thiosulfoxid 131 auftreten. Man darf gespannt sein, was die weitere Bearbeitung an den Tag bringt.

6.2 Entschwefelung mit Thioketonen

SCHEMA 6



Unter Erhalt der Stereochemie lassen sich Thiirane mit äquimolaren Mengen Triethylphosphit entschwefeln. NEUREITER und BORDWELL⁶⁵⁾ formulierten gemäß Schema 6 einen nukleophilen Angriff der P(III)-Verbindung am Thiiran-Schwe-

fel. Korrekter formuliert man das wohl als 1,1-Cycloaddition, wie dies die Formel mit PS-Doppelbindung ausdrückt.

Analog zu dieser Reaktion vermögen Thioketone im nicht katalytischen Ablauf Thiirane den Schwefel zu entziehen. Der Reaktionsmechanismus über 133 entspricht wiederum einer 1,1-Cycloaddition. Von der chelotropen Eliminierung unter Bildung von Thion-S-sulfiden habe ich in Kap.4 und 5 Gebrauch gemacht. Das Thion-S-sulfid lagert sich alsdann an die C=S-Doppelbindung einer zweiten Thioketon-Molekel an. Die Bezeichnung Trithioozonid für das Produkt ist vom Reaktionsweg her korrekt; gehen doch Ozonide als 1,2,4-Trioxolane aus der Cycloaddition von Carbonyl-oxiden an die Carbonylgruppe hervor.

6.3 Kinetik der Entschwefelung

Kinetische Messungen der Entschwefelung des 2,2-Diphenylthiirans sollten den Vergleich der Thioketone mit Triphenylphosphin, 1,3,3-Trimethylnorbornan-2-selon und Thiofenchon ermöglichen. Bei der Entschwefelung des Diphenylthiirans mit Thionen ist die Thion-S-sulfid-Bildung der langsame, geschwindigkeits-bestimmende Schritt. Anschließend vereinigt sich das Thion-S-sulfid rasch mit einem zweiten Molekül Thioketon zum Trithiolan. Wenn man bei genügend tiefer Temperatur arbeitet, kann man die Reversibilität dieser Addition vernachlässigen. Dadurch wird die Auswertung nach zweiter Ordnung ermöglicht. Bei der Integration der bekannten Geschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung muß man berücksichtigen, daß zwei Moleküle Thion verbraucht werden. Gl. (10) trägt dem Rechnung mit dem Faktor 2 im Vorschaltglied.



$$k_2 t = \frac{1}{2[B^0] - [A^0]} \ln \frac{[A^0][B^t]}{[B^0][A^t]} \quad (10)$$

$$k_2 t = \frac{1}{[A^t]} - \frac{1}{[A^0]} \quad (11)$$

Die Entschwefelung mit Triphenylphosphin folgt dem Zeitgesetz zweiter Ordnung ohne die oben gegebene Besonderheit. Für den Fall der Äquimolarität gilt die integrierte Gl. (11). Bezüglich der Indices "o" und "t" gilt das früher gesagte.

Bei den Reaktionen mit Selenofenchon und Thiofenchon kam es nicht zur nachträglichen Cycloaddition. Offensichtlich ist das Selon-S-sulfid zu instabil und eine Anlagerung des Thiofenchon-S-sulfids an Thiofenchon wohl sterisch stark behindert. Die Produktanalyse dieser Reaktionen ergab, daß neben 1,1-Diphenylethylen und Schwefel das Selon bzw. Thion unverändert vorlagen. Angesichts der katalytischen Rolle von Selon und Thion wurde nach pseudoerster Ordnung (Gl. 2) ausgewertet.

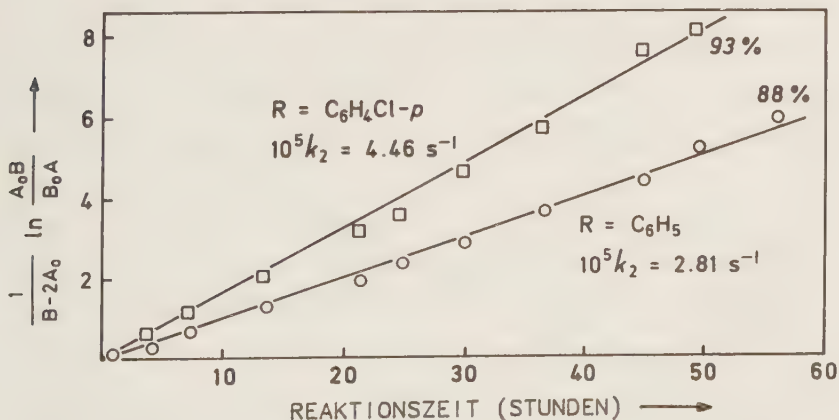


Abb.12. Entschwefelung von 30 mit 2.2 Äquivalenten TBP und 4,4'-Dichlorthiobenzophenon in $CDCl_3$ bei $34 \pm 0.2^\circ C$

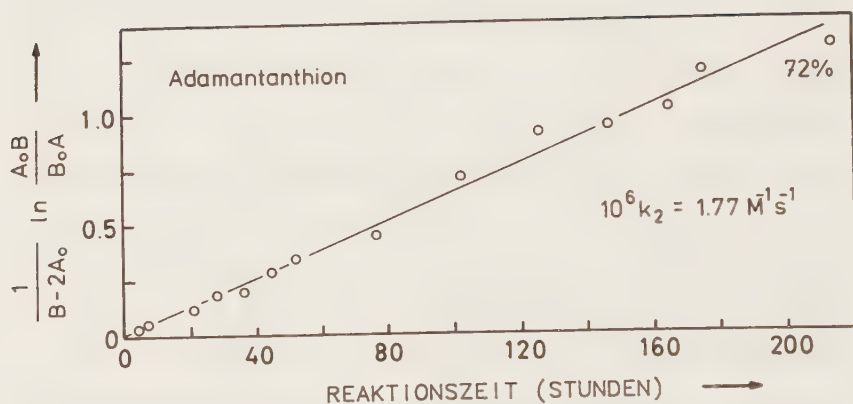


Abb.13. Entschwefelung von 30 mit 2.2 Äquivalenten Adamantanthion in C_6D_6 bei $34 \pm 0.2^\circ\text{C}$

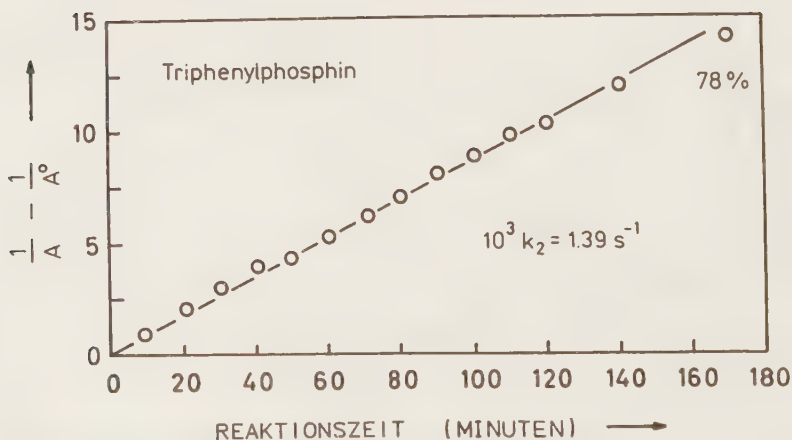


Abb.14. Entschwefelung von 30 mit äquimolaren Mengen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ in CDCl_3 bei $34 \pm 0.2^\circ\text{C}$

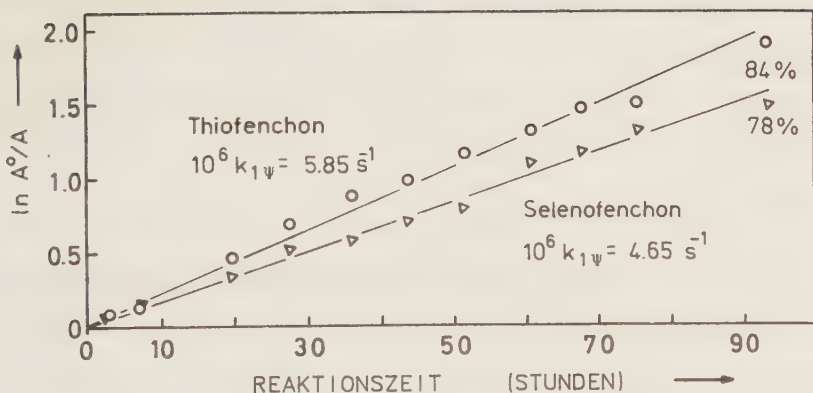


Abb.15. Entschwefelung von 30 mit 1,3,3-Trimethylnorbornan-2-selen und Thiophenon in CDCl_3 bei $34 \pm 0.2^\circ\text{C}$

In der Übersicht der k_2 -Werte (Tab.6) erkennt man, daß 4,4'-Dichlorthiobenzophenon in der Entschwefelung des 2,2-Diphenylthiirans etwas rascher ist als TBP. Triphenylphosphin reagiert ca. 50mal schneller als TBP, was auf höhere Thiophilie der P(III)-Verbindung hinweist. Adamantanthion steht um den Faktor 16 hinter TBP zurück.

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten k_2 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) der 2,2-Diphenylthiiran-Entschwefelung bei $34 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

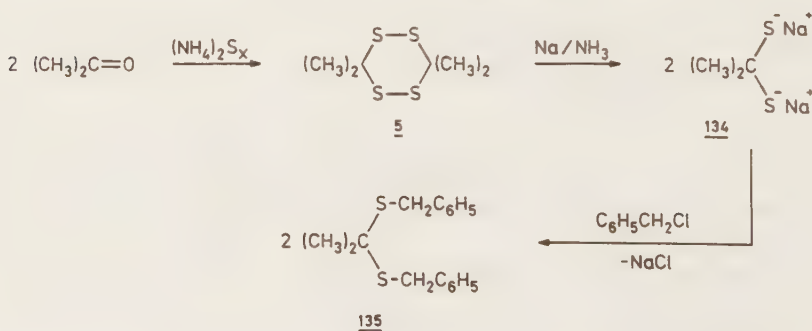
	Solvens	$10^5 k_2$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$t_{1/2}$
Triphenylphosphin	CDCl_3	139	41 min
4,4'-Dichlorthiobenzophenon	CDCl_3	4.5	7 h
Thiobenzophenon	CDCl_3	2.8	13 h
Adamantanthion	C_6D_6	0.18	90 h
Thiophenon	CDCl_3	0.79	27 h
Selenophenon	CDCl_3	0.60	40 h

Die Auswertung der Messungen mit Selenofenchon und Thiofenchon nach pseudo-erster Ordnung führte zu $k_{1\psi}$ -Werten (Abb.15). Division von $k_{1\psi}$ durch die Thiofenchon- und Selenofenchon-Konzentration führt zu den k_2 -Werten in Tab. 6. Das Thion und Selon sind sich also in der katalytischen Aktivität überraschend ähnlich.

7 Reaktionen der Thioketone mit Schwefel unter Natriumthiophenolat-Katalyse

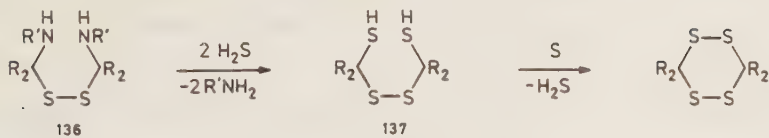
7.1 Literaturbefunde über Tetrathiane und Pentathiepane

1887 erhielt WILLGERODT bei der 0°C-Reaktion von Aceton mit wäßriger Ammoniumpolysulfid-Lösung eine kristalline, unangenehm riechende Verbindung der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{CS}_2$.⁵⁾ Ohne Diskussion gab WILLGERODT die dimere Struktur 5 an und bezeichnete die Verbindung als "Duplodithioacetone". MAGNUSSON reduzierte das 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2,4,5-tetrathian (5) mit Natrium in flüss. Ammoniak zum isolierbaren Dinatriumsalz 134, das mit Benzylchlorid in das Bis(benzylmercapto)propan 135 übergeführt wurde.⁶⁶⁾



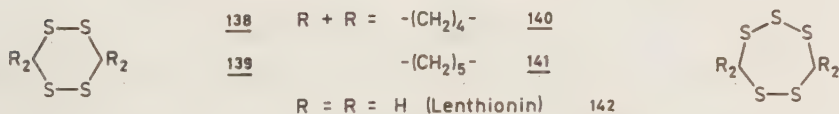
Durch gleichzeitiges Einwirken von H_2S und Diisopropylamin auf äquimolare Mengen von Schwefel ($1/8 \text{ S}_8$) und Aceton erhielten ASINGER et al. das Tetrathian 5 zu 50%, während die 2:1-Reaktion 44% 3,3,5,5-Tetramethyl-1,2,4-

trithiolan und 11% Tetrathian 5 ergab.⁵⁶⁾



Als Mechanismus diskutierte ASINGER die Bildung des Diamino-disulfids 136. Austausch beider Amino-Gruppen durch SH führt zu 137 und dessen oxidative Dehydrierung mit Schwefel zum Tetrathian. Von Überführungen der Tetrathiane in Pentathiepane oder umgekehrt wurde nicht berichtet; Tetrathiane und Pentathiepane wurden bei Reaktionen mit Cyclopentanon und Cyclohexanon erhalten.

FREDGA setzte 1958 Ringketone mit 2.5 Äquivalenten wässrigen Ammonium-disulfids bei Raumtemperatur um.⁶⁷⁾ Umkristallisation der nach 4-5 Tagen erhaltenen Rohprodukte führte zu den gleichfalls 1958 von ASINGER⁶⁸⁾ beschriebenen 7,8,15,16-TetrathiadiSpiro(5.2.5.2)hexadecan (139) und 6,7,8,14,15-PentathiadiSpiro(4.3.4.2)pentadecan (140). MAGNUSSON erhielt aus Cyclopentanon in Alkohol/Wasser-Gemischen das Bisspiran 138 und aus Cyclohexanon das 7,8,9,16,17-Pentathiepandispiro(5.3.5.2)heptadecan (141).⁶⁹⁾



Pentathiepane sind auch als Naturstoffe bekannt. MORITA und KOBAYASHI erhielten aus 5 kg Trockensubstanz des ostasiatischen Speisepilzes Shiitake (Lentinus Edodes) nach Extraktion mit Methylenchlorid und Chromatographie an Kieselgel 440 mg kristallinen Materials, das den charakteristischen Pilzgeruch aufwies.⁷⁰⁾ Aus Molekülmasse und CH-Analyse ergab sich die Summenformel C₂H₄S₅. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte nur ein 4H-Singulett bei δ 4.33; dies

spricht für hohe Symmetrie und legt eine $-S-CH_2-S-$ Gruppierung nahe. Die Abwesenheit eines $-CH_2-S-CH_2-$ Fragments im Massenspektrum, wie es zum Beispiel beim Trithioformaldehyd auftritt, wies auf eine Disulfid- und Trisulfid-Brücke im Lenthionin 142 hin. Aus Na_2S , S_8 und 37-proz. Formaldehyd wurde 142 unabhängig synthetisiert.

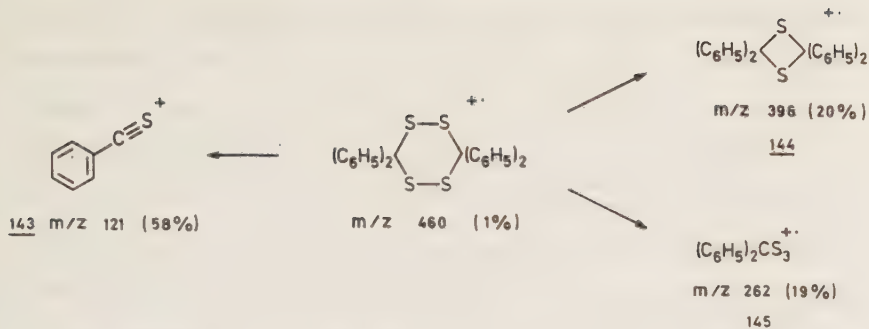
Im folgenden möchte ich meine Beiträge zur Chemie der Tetrathiane und Penta-thiepane vorstellen.

7.2 3,3,6,6-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetrathian (18) aus Thiobenzophenon

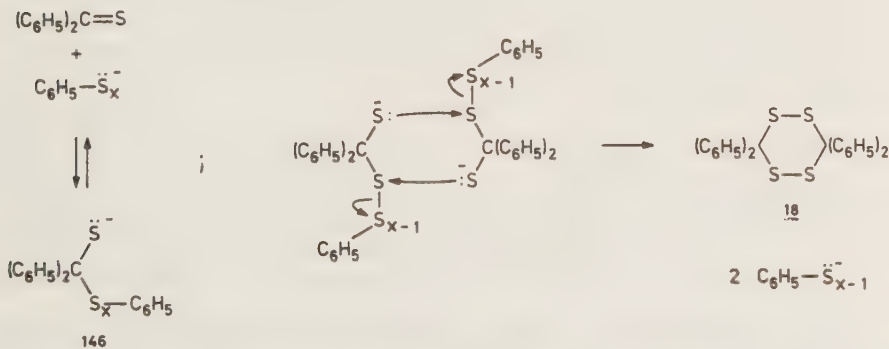
Die Reaktionen wurden unter Argon in absol. Aceton entweder bei Raumtemperatur oder in der Siedehitze durchgeführt. Die Systeme waren zu keiner Zeit homogen, da entweder der Schwefel teilweise ungelöst vorlag oder bei fortschreitender Reaktion Produkte auskristallisierten. Schwefel wurde mit maximal 5 mol% Natriumthiophenolat bei Raumtemperatur in Aceton 30 min gerührt. Dies führte zu einer tiefbraunen Suspension, deren Farbe sofort verschwand, als das in Aceton gelöste Thioketon zugesetzt wurde. Das Ende der Reaktion zeigte sich durch Aufhellung der Thioketon-Farbe an. Umkristallisation ergab die analysenreinen Produkte.

Die Reaktion von TBP mit 2 Atomäquiv. Schwefelblüte ($1/4 S_8$) in Gegenwart von 1.3 mol% Thiophenolat ergab nach 3 Tagen bei Raumtemperatur zu 95% das Tetrathian 18. Umkehrung des Molverhältnisses, 2 TBP und $1/8 S_8$, lieferten unter Thiophenolat-Katalyse in 5 Tagen bei Raumtemperatur 77% 18.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 18 zeigt für die 4 Phenyl-Reste ein Singulett bei δ 141.3, und zwei Dubletts bei δ 128.5 und 127.2; die Phenyl-Reste sind also chemisch äquivalent und zwei C-Atome zufällig isochron. C-3 und C-6 des Tetrathian-Rings ergeben ein Singulett bei δ 71.5.



Das Massenspektrum von 18 zeigt den Molekülpeak zu 1%, Basispeak ist das TBP-Radikalkation 126 m/z 198, Abspaltung von $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$ führt zum Sulfoniumion 143, m/z 121, zu 58%. Das Fragment m/z 396, vielleicht 144, wird durch S_2 -Verlust gebildet. TBP-Abspaltung aus 18 ergibt das Fragment 145 mit m/z 262 zu 19%; möglicherweise liegt ein 4-gliedriger Ring vor. Das Fehlen von Thioether-Fragmenten R-S-R im Massenspektrum unterstützt die vorgeschlagene 1,2,4,5-Tetrathian-Struktur.



Wie kann man sich den Mechanismus der Tetrathian-Bildung vorstellen? Im einleitenden Schritt erscheint eine nukleophile Addition von Phenylpolysulfid-anionen am Thioketon-C-Atom unter Bildung von 146 möglich, eventuell in Gleichgewichtsreaktion.

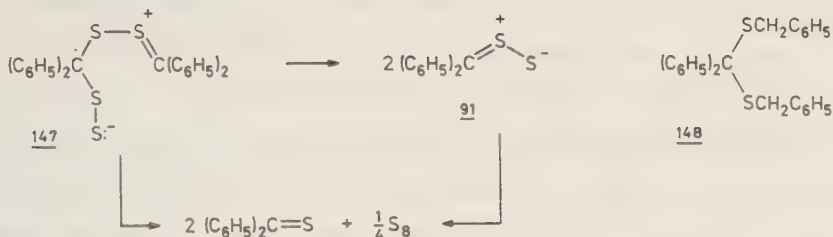
Zwei Moleküle 146 würden unter Transsulfidisierung das Tetrathian bilden; die beiden um ein S-Atom kürzeren Phenylpolysulfid-anionen könnten erneut nukleophil mit weiterem Thioketon reagieren. Die Reaktionssequenz setzt sich bis zur Erschöpfung des Schwefels oder des Thioketons fort. Das schwerlösliche Tetraphenyl-tetrathian kristallisierte aus. Ob es sich so der Weiterreaktion entzog, sei dahingestellt; jedenfalls wurde nie Tetraphenyl-pentathiepan erhalten. Aber auch das Trithiolan 84 entstand nicht; sein Fehlen ist besonders signifikant und beweist, daß das Thiobenzophenon-S-sulfid (91) nicht Zwischenstufe auf dem Weg zum Tetrathian sein kann. Aliphatische Thione, wie z.B. Adamantanthion, führten zu Gemischen von Trithiolan, Tetra- thian und Pentathiepan, wobei das Trithiolan nur in Spuren auftrat; die Ausbeuten an Tetrathian oder Pentathiepan ließen sich durch das Molverhältnis Thion zu Schwefel gut steuern.

Das farblose Tetrathian 18 färbt sich am Schmelzpunkt bei 209-209.5°C blau, was die Bildung von TBP anzeigt. Geht 18 eventuell eine mehrstufige Cycloreversion zu 2 Molekülen Thiobenzophenon-S-sulfid (91) ein, die unter S-Ab-spaltung TBP ergeben, oder tritt daneben gar der Dithiobenzoesäure-phenyl- ester (111), über 110 gebildet, auf?

Die 0.2 M Lösung von 18 in Mesitylen ergab nach 15-stündigem Erhitzen auf 150°C eine tiefblaue Lösung. Hochvakuum-Destillation führte zu 98% TBP und amorphem Schwefel im Rückstand. Das in CS₂ aufgenommene IR-Spektrum ließ keinen Dithiobenzoesäure-ester 111 erkennen, obwohl letzterem eine isolierte Absorptionsbande zukommt. Tritt aber das Thiobenzophenon-S-sulfid (91) als Zwischenprodukt auf, so muß es sich mit ADME abfangen lassen.

Tetrathian 18 wurde mit 3.2 Äquivalenten ADME im Bombenrohr in Chloroform 5 Stunden auf 150°C erhitzt. Durch Kristallisation wurden 16% Tetrathian 18 zurückgewonnen; chromatographische Aufarbeitung führte zu 26% des 3H-Di- thiols 112 und 34% des DIELS-ALDER-Addukts 57. Die Ausbeuten vermindern sich

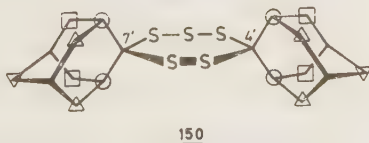
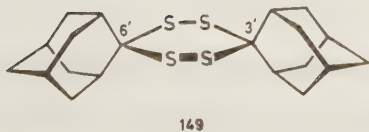
auf 13% und 18%, wenn man auf den Zerfall von 18 in zwei Moleküle 91 bzw. TBP bezieht.



Während das Tetraphenyltrithiolan 84 schon bei 50°C in Thiobenzophenon-S-sulfid (91) und TBP dissoziiert, ist das Tetrathian 18 in der Lösung bei 120° farblos und stabil. Die Spaltung des Trithiolans ist eine symmetriee-erlaubte 1,3-dipolare Cycloreversion, die schon bei niedriger Temperatur stattfindet. Die Dissoziation von 18 in zwei Moleküle 91 (4 π -System) ist dagegen als konzertierte Reaktion symmetrie-verboten. Der stufenweise Zerfall, etwa über 147 oder an der S-S-Brücke, erfordert höhere Aktivierungs-energie und nimmt einen weit weniger glatten Verlauf. Würde das gesamte zerfallende 18 die Stufe 91 passieren, sollte man nur 112, nicht aber 57 erwarten.

Mit Natrium in flüss. Ammoniak wurde 18, wie oben für das Tetrathian 5 be-schrieben, reduktiv an den SS-Bindungen gespalten. Die Bildung von 44% des Dithioacetals 148 nach Benzylierung entspricht der von 135.

7.3 Tetrathian 149 und Pentathiepan 150 aus Adamantanthion



Die Umsetzung von Adamantanthion mit 1 Atomäquiv. Schwefel unter Natriumthiophenolat-Katalyse ergab nach 3 h bei Raumtemperatur 65% des analysenreinen Dispiro-tetrathians 149 in farblosen Kristallen. Der gleiche Versuch, 15 min in siedendem Aceton ausgeführt, erbrachte das rohe Tetrathian 149 zu 80%.

Die Verwendung mit 2 Äquivalenten Schwefelblüte unter Natriumthiophenolat-Katalyse lieferte nach 7 h bei Raumtemperatur 88% des Dispiro-pentathiepan 150 in farblosen Kristallen. Die gleiche Reaktion führte in siedendem Aceton nach 2.5 min zu 88% 150. Ich habe keine empfindliche Analysenmethode gefunden, die den Nachweis kleiner Mengen 149 neben 150 und umgekehrt gestatten würde.

Die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren zeigen dynamische Phänomene an und werden im Zusammenhang mit der Konformationsanalyse der Tetrathiane in Kap.7.5.2 besprochen.

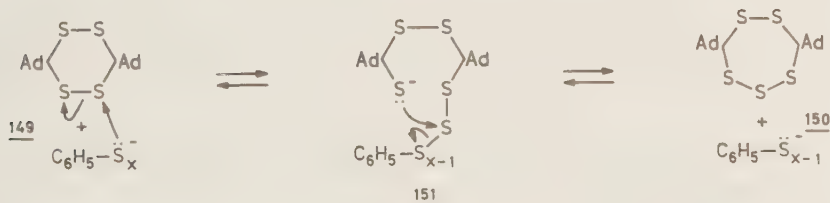
Bei Vernachlässigung konformativer Effekte weist das Pentathiepan C_{2v} -Symmetrie auf. Im Formelbild sind die durch gleiche Symbole gekennzeichneten C-Atome des Adamantangerüsts chemisch äquivalent; 1 Singulett und je 3 Dubletts und Triplets wären im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erwarten. Das bei 32°C aufgenommene, rauschentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von 150 zeigt 8 Signale (überzähliges Triplett). Es treten im Vergleich zur ^{13}C -NMR-Zeitskala langlebige Konformere auf, was auf eine erhöhte Inversionsbarriere des Pentathiepan-Rings zurückzuführen ist; beim Grundkörper Lenthionin 142 beträgt sie $E_a = 12.9 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$.⁷¹⁾ Sterische Hinderung durch die starren Adamantan-Reste in 150 führt möglicherweise zu einer Erhöhung der Inversionsbarriere. Hochtemperatur-Messungen in (D_2)Tetrachlorethan bei 81 und 118°C hatten Zersetzung, aber nicht Koaleszenz zur Folge.

Im Massenspektrum tritt der Molekülpeak des Tetrathians 149 zu 18% auf, was für hohe Stabilität spricht, der des Pentathiepan 150 zu <1%. In beiden

Spektren findet man das Adamantanthion-Radikalanion (m/z 166) als Basispeak. Das Fragment AdS_2^+ , zu 6 bzw. 8%, ist wohl das Radikalkation 127 oder das des Dithiirans. Unklar ist ein Fragment m/z 230 (AdS_3^+), das bei 149 zu 60% auftritt, bei 150 dagegen fehlt.

Die Reaktionen des Adamantanthions mit Schwefel unter Natriumthiophenolat-Katalyse zeigten, daß die Wahl des Thioketon/Schwefel-Verhältnisses über die Produktbildung entscheidet. Wahrscheinlich ist das Tetrathian 149 das vorgeschaltete Produkt bei der Pentathiepan-Bildung.

Man kann sich eine Ringöffnung des Tetrathians durch Phenylpolythiolat-ion $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}_x^-$ gemäß Schema 7 vorstellen. Das ringoffene 151 schließt in der intramolekularen trans-Sulfidisierung entweder den 6- oder den 7-gliedrigen Ring. Schema 7



Das offenkettige 151 vermittelt also - je nach verfügbarer Schwefelmenge - zwischen Tetrathian und Pentathiepan. Nur der Angriff am S-2 der Trisulfid-Gruppe von 150 mit nachfolgender S-S-Bindungsöffnung zum Anion 151 führt zum Tetrathian 149, Angriff an einem C-gebundenen S-Atom ergibt die Rückbildung des Pentathiepan. Die Beziehung zum Schwefelreservoir vermittelt das gleiche Thiophenolat-ion über die Reihe der Polythiolat-anionen. Sobald sich das Phenylnonasulfid-anion 109 gebildet hat, rollt sich die Schwefelkette ein und regeneriert unter Abspaltung von Cyclooctaschwefel das Thiophenolat. Die wechselseitigen Überführungen von Tetrathian und Pentathiepan wurden in Aceton bei 60°C unter Argon durchgeführt. Die Reaktionsgemische waren während der ganzen Reaktionszeit nicht homogen; die tiefrote bis braune Färbung

zeigte die Beteiligung von Phenylpolysulfid-anionen an. Träger der tiefen Farbe ist vermutlich das S_4 - neben wenig S_3 -Radikalanion.²⁹⁾

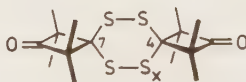
Die 4-stündige Reaktion des Tetrathians 149 mit 2 Äquivalenten Schwefel unter Natriumthiophenolat-Katalyse ergab nach chromatographischer Aufarbeitung 82% des Pentathiepan 150. Umkristallisation führte zu einem scharf schmelzenden Produkt.

Erwärmung des Pentathiepan 150 mit 32 mol% Natriumthiophenolat in Aceton auf 60°C ergab bereits nach 2 min eine tiefbraune Reaktionsmischung. Nach 12 Stunden führte Umkristallisation des hellbeigen Rohprodukts zu 86% Tetrathian 149. Ein S-Atom des Pentathiepan 150 ließ sich auch in situ auf Adamantanthion übertragen. Aus äquimolaren Mengen 150 und Thion erwartet man 1.5 mol Tetrathian 149 in einer Komproportionierung; 90% davon erhielt ich in Aceton in Gegenwart von wenig Natriumthiophenolat. Erneut sei auf das ungelöste Problem der quantitativen Analyse von 149/150-Gemischen hingewiesen.

7.4 Tetrathian 153 und Pentathiepan 154 aus 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon-3-thion



152



x = 1 153

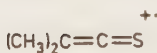
x = 2 154



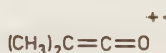
155



156 m/z 188



157 m/z 86



158 m/z 70

Die Reaktion des karminroten Monothions 152 mit einem Atomäquivalent Schwefelblüte unter Natriumthiophenolat-Katalyse führte nach 15 Stunden bei Raumtemperatur zu einem kristallinen farblosen Feststoff und einer gelben Mut-

terlauge. Mehrfaches Umkristallisieren des Feststoffs ergab 16% 153 und - aus der Mutterlauge - 14% 154. Wiederholung der Reaktion des Monothions mit 0.5 Äquivalent "S" unter Natriumthiophenolat-Katalyse erbrachten nach 15 h bei Raumtemperatur 60% 153, jetzt auf "S" bezogen.

Die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden in Kap.7.5.3 besprochen. Das Massenspektrum von 153 zeigt den Molekülpeak m/z 376 zu 1%. Basispeak ist das Radikalkation 157 des Dimethylthio- ketens mit m/z 86. Das O-analoge Radikalkation 158 tritt zu 13% auf. Ein Fragment m/z 220 (45%), vermutlich $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OS}_3^+$, ist ähnlich unklar wie in der Adamantan-Reihe. Im Radikalkation m/z 188 (36%) liegt wohl 156 vor, zu 29% fand man m/z 156, das Radikalkation von 152.

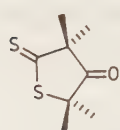
Die 12-stündige Reaktion des Monothions 152 mit 1.6 Atomäquiv. Schwefel bei 23°C ergab 81% des farblosen, kristallinen Pentathiepan 154.

Würden sich die Konformations-Gleichgewichte des Pentathiepan-Rings rasch einstellen, bezogen auf die NMR-Zeitskala, käme 154 C_{2v} -Symmetrie zu (ähnlich wie 150). Zweimal 4 Methylgruppen ließen im ^1H -NMR-Spektrum zwei 12H-Singulett erwarten. Bei 32°C traten aber 4 flächengleiche Singulett bei δ 1.35, 1.41, 1.51 und 1.63 auf, was auf langsame Inversion hinweist. Auch bei 133.5°C in (D_2)Tetrachlorethan wurde Koaleszenz noch nicht erreicht; Gelbfärbung der NMR-Probe zeigte Zersetzung an.

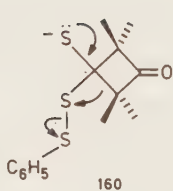
Das bei 32°C aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum von 154 zeigt für beide Carbonyl-C-Atome ein Singulett bei δ 216.0, C-1,3,9 und 11 ergeben ein Singulett bei δ 67.3. Die spiro-C-Atome 4 und 8 sind sehr intensitätsschwach als verbreitertes Singulett bei δ 69.7; die Methyl-Gruppen ergeben 3 Quartetts bei δ 23.9, 22.7 und 21.8, wobei das Signal bei tiefem Feld doppelte Intensität zeigt.

Das Massenspektrum von 154 ist dem des Tetrathians 153 ähnlich. Der Molekülpeak m/z 408 tritt zu 1% auf; ein Fragment m/z 376 (13%) könnte $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OS}_4^+$

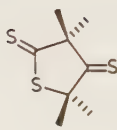
sein.



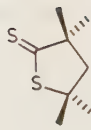
159



160



161



162

Die wechselseitige Überführung des Tetrathians 153 und Pentathiepan 154 unter Natriumthiophenolat-Katalyse in Aceton gelang merkwürdigerweise nicht. Pentathiepan 154 lieferte mit 17 mol% Natriumthiophenolat in siedendem Aceton (16.5 h) 43% 4-Oxo-3,3,5,5-tetramethyl-dithio-γ-butyrolacton (159). Auch die Behandlung des Tetrathians 153 mit 1 Äquiv. Natriumthiophenolat (1.5 h in siedendem Aceton) erbrachte 43% 159. Letzteres fiel nach Sublimation bei 40°C/0.2 Torr in zitronengelben Quadern an.

Wie stellt man sich die Bildung von 159 vor? Eventuell liegt ein Schwefel-analogon zur BAEYER-VILLIGER-Umlagerung vor.⁷²⁾ Die Zwischenstufe 160 sollte nicht nur für die Bildung des Tetrathians 153 und des Pentathiepan 154 verantwortlich sein, sondern auch für deren wechselseitige Umwandlung. In Gegenwart von Natriumthiophenolat wird wohl stets das Gleichgewicht mit einer kleinen Konzentration an 160 aufrecht erhalten. Langsam, aber irreversibel tritt die im Formelbild 160 mit Pfeilen angedeutete Ringerweiterung unter Bildung von 159 ein. Das Anion 160 entspricht formal dem Primäraddukt von Persäuren an Ketonen, wenn man von der Säurekatalyse absieht. Der Verlust der Spannung des Cyclobutanon-Rings dürfte zur Triebkraft der Reaktion beitragen. Ein Konstitutionsbeweis von 159 wurde durch Reduktion mit RANEY-Nickel zum 2,2,4-Trimethylpentan-3-on erbracht.

Die Bedeutung der Ketogruppe in 160 für die Reaktion vom BAEYER-VILLIGER-Typ ist nicht einzusehen. In der Tat ließ sich auch das Tetramethylcyclobutan-1,3-dithion (155) mit Schwefel und Natriumthiophenolat (Aceton, 4 Tage bei

Raumtemperatur) ringerweitern; zu 55% wurde das orangerote Thioxo-dithiolacton 161 isoliert.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von 159 werden mit denen literaturbekannter Verbindungen in Tab.7 verglichen. Das Massenspektrum von 159 zeigt den Molekülpeak m/z 188 zu 65%; Basispeak ist das Dimethylthioketen-Radikalkation 157 mit m/z 86. Die Fragmente 158 und dessen H-Addukt (m/z 71) treten zu 27% bzw. zu 31% auf, das Allyl-Kation wird zu 34% gebildet.

Das UV/VIS-Spektrum der zitronengelben Verbindung 159 steht nicht im Widerspruch zu denen literaturbekannter Dithiolactone (Tab.7). RAMAMURTHY et al. erhielten bei der Photolyse von 2,2,4,4-Tetramethyl-cyclobutanthion und dem Dithion in Cyclohexan die Derivate 161 und 162.⁷³⁾ Von größerem diagnostischen Wert ist die Carbonylfrequenz von 159 bei 1735 cm^{-1} , die sich im Einklang mit einem 5-gliedrigem Ringketon befindet; das Cyclobutanon-3-thion 152 und das Tetrathian 153 zeigen die CO-Schwingung bei 1782 und 1788 cm^{-1} .

Tab. 7. Spektroskopische Daten der Verbindungen 159, 161 und 162

Verb.	^1H -NMR (δ) CCl_4	^{13}C -NMR (δ) CDCl_3	MS (70 eV) m/z	UV/VIS : λ (nm) (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
<u>161</u>	1.35 (6H), 1.63 (6H), 2.35 (2H)	31.6 (q), 31.9 (q), 55.3 (s), 58.4 (t), 62.5 (s), 254.0 (s)	174	312 16000 470 22
<u>162</u>	1.58 (6H), 1.80 (6H)	33.6 (q), 33.7 (q), 71.0 (s), 77.9 (s), 245.2 (s), 267.7 (s)	204	268 16300 310 17200 480 40
<u>159</u>	1.39 (6H), 1.67 (6H)	27.8 (q), 28.1 (q), 61.3 (s), 63.3 (s), 216.5 (s), 242.8 (s)	188	309 13400 475 27

7.5 Konformationsanalyse der Tetrathiane

7.5.1 Literaturbefunde

Im Cyclohexan werden Übergänge zwischen Boot- und Twist-Konformation mit geringer Winkeldeformationen durch Rotationen um C-C-Einfachbindungen ermöglicht. Solche Prozesse, die sich in der Regel durch mäßige Energiebarrieren auszeichnen, nennt man Pseudorotationen. Unter den gut untersuchten Konformationsanalysen von 1,2,4,5-Tetrathianen möchte ich beispielhaft auf das WILLGERODT'sche Duplodithioacetone eingehen.

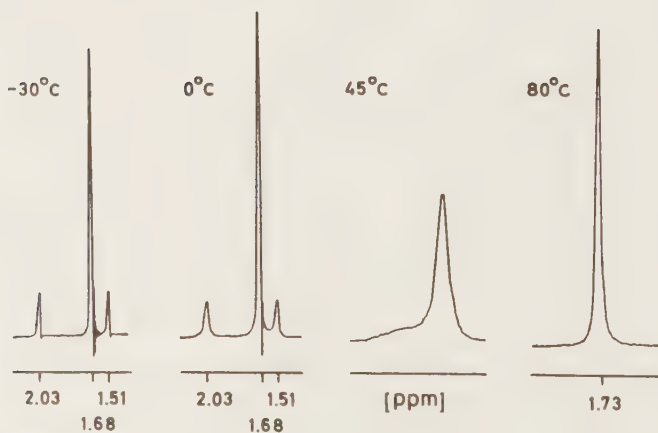
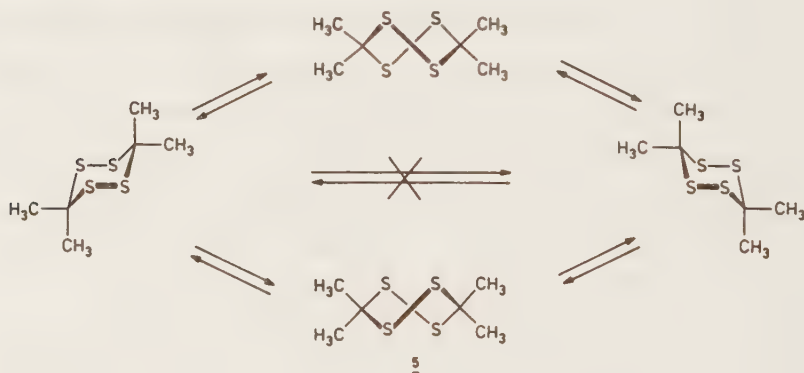


Abb.16. ^1H -NMR-Spektrum von 5 in CS_2 bei 60 MHz

Nach BUSHWELLER ergibt das Tetrathian 5 bei -30°C im ^1H -NMR-Spektrum drei Singulett bei δ 1.53, 1.68 und 2.03, wobei diejenigen bei höchstem und tiefstem Feld gleich kleine Flächen besitzen (Abb.16).⁷⁴⁾ Erhöht man die Meßtemperatur, so verbreitern sich die Signale, koaleszieren, bis schließlich bei $+80^{\circ}\text{C}$ wieder ein scharfes Singulett bei δ 1.73 erhalten wird. Diese Beobachtung läßt sich am besten mit dem Nebeneinander einer stabilen Twist- und einer weniger stabilen Sessel-Konformation erklären. Das große Singulett bei δ 1.68 ist der Twist-Konformation zuzuordnen, die D_2 -Symmetrie und somit 4 chemisch äquivalente Methyl-Gruppen besitzt; die beiden möglichen Twist-Konformationen sind Enantiomere. Die Sessel-Konformation besitzt $\text{C}_{2\text{h}}$ -Symmetrie; Drehung um 180° mit nachfolgender Spiegelung entspricht einem Inversionszentrum. Unter der Annahme, daß die S-S-Bindung eine ähnliche Anisotropie wie die C-C-Bindung hat, ist das Singulett bei δ 1.53 den axialen und das Singulett bei δ 2.03 den äquatorialen Methylen-Gruppen zuzuordnen.

Folge des oben gezeigten Gleichgewichts ist, daß eine Methyl-Gruppe in jeder der drei Positionen auftreten kann. Regt man den Tetrathian-Ring durch Temperaturerhöhung zur Pseudorotation an, so ist der Ring "quasi-planar", im Vergleich zur NMR-Zeitskala treten keine stabilen Konformere mehr auf. Dies führt zu Äquivalenz der Methyl-Gruppen, wie das bei $+80^{\circ}\text{C}$ aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum mit nur einem Singulett bei δ 1.73 zeigt. Basierend auf den ^1H -NMR-Spektren schätzte BUSHWELLER die freie Aktivierungsenthalpie für die Sessel/Twist-Barriere zu $\Delta G^{\ddagger} = 16 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangte ALLINGER mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen.⁷⁵⁾ Abb.17 zeigt das Energieprofil der Ringinversion des 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2,4,5-tetrathians, Tab.8 vergleicht die berechneten Konformationsenergien mit denen des 1,1,4,4-Tetramethylcyclohexans. Die hohe Instabilität der Boot-Konformation mit $\text{C}_{2\text{v}}$ -Symmetrie des Tetrathians ist bemerk-

kenswert. Einerseits wird diese durch abstoßende van der WAALS-Wechselwirkung der in den Ring gerichteten Methylgruppen hervorgerufen, andererseits führt die ekliptische CSSC-Anordnung zu maximaler Abstoßung der freien Elektronenpaare der vicinalen S-Atome.

Tab. 8. Relative Potentialenergien der Konformationen des Tetrathians 5 und des 1,1,4,4-Tetramethylcyclohexans in kcal mol⁻¹

Verb.	Sessel C _{2h}	Twist D ₂	Boot C _{2v}	Boot C ₂	Halbsessel
Cyclohexan	≡ 0.0	3.1	17.4	5.8	8.7
Tetrathian	0.7	0.0	31.7	4.5	15.6

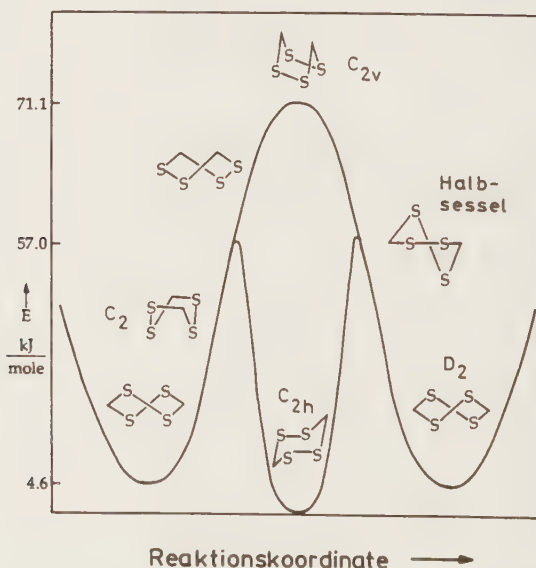
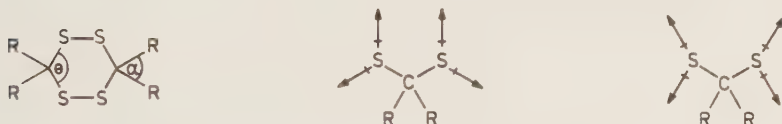


Abb.17. Potentialfunktion der Konformationen des Tetrathians 5

Aufgrund des hohen ΔE -Werts zwischen der Boot- (C_{2v}) und Twist-Konformation von 31.7 kcal mol⁻¹ kann das Tetrathian nicht pseudorotieren; um die enan-

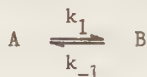
tiomeren Twist-Konformere ineinander überzuführen, muß die Sessel- und Halbsessel-Konformation durchlaufen werden. ALLINGER's berechneter ΔE -Wert von $15.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ stimmt sehr gut mit BUSHWELLER's experimentellem Wert von 16 kcal mol^{-1} für die freie Aktivierungsenergie überein. Die Konformationsbarriere zwischen Sessel- und Twist-Konformation ist um 7 kcal mol^{-1} größer als im Cyclohexan-Derivat.



Ausschlaggebend für die Stabilität einzelner Konformere ist nach BUSHWELLER der "geminale-Dialkyl-Effekt" und der "syn-Axial-Effekt". Sterisch anspruchsvolle Reste führen zur Vergrößerung des Winkels α R-C-R bei gleichzeitiger Abnahme des Winkels θ S-C-S, was eine Distanzverringerung von S_1 und S_5 zur Folge hat. Der syn-Axial-Effekt besteht in der Abstoßung der freien Elektronenpaare gerade dieser S-Atome, nicht die der vicinalen S-Atome. Bedingt durch die zwei freien Elektronenpaare ist der bivalente Schwefel verzerrt tetraedrisch gebaut; die Elektronenpaare erzeugen ein Dipolmoment. Verkleinerung von θ in der Sessel-Konformation steigert die abstoßende Wechselwirkung der 1,5-syn-axialen Dipole, denen das Tetrathian durch Wechsel zur Twist-Konformation, in der die Dipole sich weniger stören, begegnen kann.

94 Jahre nach WILLGERODT's Veröffentlichung zeigte BERNAL mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse, daß das Duplodithioacetone in der Twist-Konformation mit D_2 -Symmetrie vorliegt.⁷⁶⁾ Mit 201.5 pm ist die S-S-Bindung kürzer als die des Cyclooctaschwefels (203.7 pm). Die C-S-Bindungslänge von 184.3 pm entspricht der einer Einfachbindung, der CSSC-Diederwinkel beträgt 51° . Erwartungsgemäß zeigt ein Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum einer bei -61°C in

CS₂ bereiteten Lösung des Tetrathians nur ein Singulett bei δ 1.68 für die Twist-Konformation.⁷⁷⁾



$$k_c = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu = 2.22 \Delta\nu \quad (12)$$

$$\Delta G^\ddagger = R T_c \ln \frac{k_b T_c}{h \cdot k_c} \quad (13)$$

$$\Delta G^\ddagger = 4.576 T_c \left(10.32 + \ln \frac{T_c}{k_c} \right) \quad (14)$$

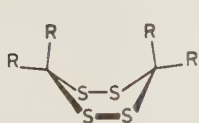
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (15)$$

Die Linienform der Kernresonanz-Signale in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglicht eine quantitative Ermittlung konformativer Barrieren. Für eine Abschätzung der Energiebarriere bietet sich die einfachere Koaleszenzmethode an. Gemessen wird die Aufenthaltszeit eines Kerns (oder mehrerer) in den Positionen A und B zweier Konformere. Für die Geschwindigkeitskonstante bei der Koaleszenztemperatur gilt Gl. (12). k_c ist über die EYRING-Gleichung (13) mit der freien Energiebarriere bei der Koaleszenztemperatur T_c verbunden. Aus Gl. (12) folgt, daß für $k_c/\Delta\nu < 2.22$ getrennte Signale bei ν_A und ν_B erhalten werden, während für $k_c/\Delta\nu > 2.22$ ein Mittelwert bei $(\nu_A + \nu_B)/2$ registriert wird. Aufgrund des Entropiegliedes in Gl. (15) sind Energiebarrieren temperaturabhängig. Ein Vergleich von $\Delta G^\ddagger$ -Werten ist nur sinnvoll, wenn gleichartige dynamische Prozesse betrachtet werden und $\Delta S^\ddagger$ lediglich konstant bleibt; bei Ringinversionen pflegt $\Delta S^\ddagger$ klein zu bleiben. Um $\Delta\nu$ in Gl. (12) korrekt einzuführen, ist es unerläßlich, die Temperaturabhängigkeit von ν_A und ν_B über einem möglichst großen Bereich zu messen und auf T_c zu extrapolieren.

7.5.2 Dispiro(adamantan-2,3'-(1,2,4,5)-tetrathian-6',2"-adamantan) (149)

Das Molekülmodell erleichtert das Erkennen von Symmetrieelementen. Die Punktgruppen der verschiedenen Konformere des Tetrathians 149 sind analog zu denen des 3,3,5,5-Tetramethyl-1,2,4,5-tetrathians (5); die symmetrische Boot-Konfiguration besitzt C_{2v} -, die Sessel-Konformation C_{2h} - und die Twist-Konformation D_2 -Symmetrie. Daraus folgt, daß in allen Konformeren paarweise chemisch äquivalente Adamantan-Reste auftreten. Bedingt durch die individuelle Symmetrie erwartet man für jede Konformation eine unterschiedliche Anzahl von ^{13}C -NMR-Signalen.

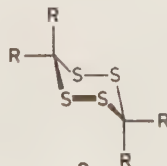
In der schematischen Darstellung der Tetrathian-Konformere sind die aus Symmetriegründen chemisch äquivalenten C-Atome mit gleichen Symbolen gekennzeichnet, wobei s, d und t die Multiplettaufspaltung im Off-Resonance-Spektrum kennzeichnen. Die von mir gewählte Darstellung gibt in Seitenansicht den hinter der Projektionsebene liegenden Adamantan-Rest wieder, wobei ich aus Gründen der Anschaulichkeit auf die Abbildung des vorderen Adamantan-Restes verzichtet habe.



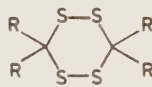
C_{2v}



D_2

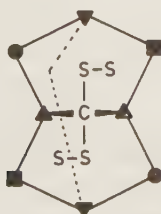


C_{2h}

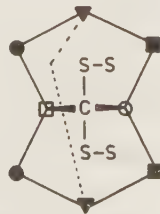


D_3

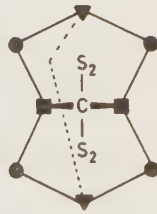
$R + R =$



Twist
sddttt



Sessel
sddttt



"planar"
sddtt

Aufgrund der starken van der WAALS-Abstoßung der Adamantan-Reste ist die Boot-Konformation sehr instabil. Deshalb kann der Tetrathian-Ring keine Pseudorotation eingehen; um die enantiomeren Twist-Formen ineinander zu überführen, müssen die Sessel- und Halbsessel-Konformation durchlaufen werden. Treten im Vergleich zur ^{13}C -NMR-Zeitskala stabile Konformere auf, so können sie anhand der Anzahl und der Multiplettaufspaltung im Spektrum identifiziert werden.

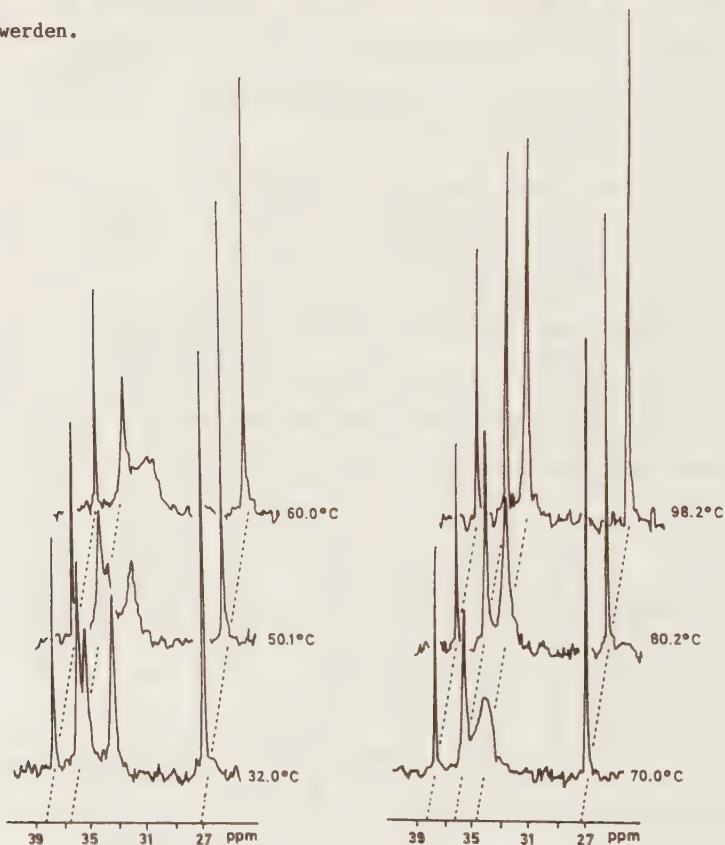


Abb.18. Temp.-abhängige ^{13}C -NMR-Spektren von 149 in $(\text{CDCl}_2)_2$ bei 25.2 MHz

Das bei 32°C aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum des Tetrathians 149 zeigt 6 Signale bei δ 74.8 (s), 38.1 (t), 36.2 (d), 35.7 (t), 33.6 (t) und 26.9 (d),

was der Erwartung für die Twist-Konformation entspricht. Ein in C_6D_6 bei $32^\circ C$ aufgenommenes ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte keine zusätzlichen Signale, so daß zufällige Isochronie von C-Resonanzen ausgeschlossen werden kann. Bei $32.7^\circ C$ in $CDCl_3$ wurden gleichfalls keine weiteren Signale beobachtet, etwa von der Sessel-Konformation herrührend.

Erhöhung der Meßtemperatur regt schnelleren Konformationswechsel der enantiomeren Twist-Formen an, was zur Pseudoplanarität des Tetrathian-Rings und somit zur Koaleszenz zweier Triplets führt. Das rauschentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von 149 in (D_2) Tetrachlorethan (Abb.18) zeigt bei $32^\circ C$ 5 Signale bei 38.4 (t), 36.5 (d), 35.6, 34.0 (2t) und 27.2 (d). Das Singulett des spiro-C-Atoms liegt unter den Signalen des (D_2) Tetrachlorethans. Sukzessive Erhöhung der Meßtemperatur führt zur zunehmenden Verbreiterung der Signale bei δ 35.6 und 34.0, bis bei $60-70^\circ C$ Koaleszenz eintritt. Das neue Signal bei δ 34.9 wird mit Erhöhung der Meßtemperatur schärfer. Das $98.2^\circ C$ -Off-Resonance-Spektrum zeigt die erwarteten Multiplets für den pseudoplanaren Tetrathian-Ring: δ 38.6 (t), 36.4 (d), 34.9 (t) und 27.4 (d).

Mit Hilfe der Gl. (12) und Δv der koaleszierenden Signale läßt sich die Inversionskonstante k_c bestimmen. Leider wurden die Verschiebungswerte nur bei zwei Temperaturen gemessen, so daß die Extrapolation auf die Koaleszenztemperatur nicht durchführbar war. Es wurde $\Delta v = 46$ Hz der $50.1^\circ C$ Messung gewählt.

Das aus Gl. (12) berechnete $k_c = 102 \text{ s}^{-1}$ bei $60^\circ C$ entspricht dem Gesamtvorgang Twist - Sessel - Twist. Das als Zwischenkonformation auftretende Sessel-Molekül kann mit gleicher Wahrscheinlichkeit weiterreagieren oder in die Ausgangslage zurückkehren. Folglich muß die Geschwindigkeitskonstante $2 k_c$ entsprechen. Berücksichtigt man dies in Gl. (14), errechnet sich die freie Aktivierungsenthalpie zu $\Delta G^\ddagger = 15.7 \text{ kcal mol}^{-1}$.

7.5.3 1,1,3,3,8,8,10,10-Octamethyl-5,6,11,12-tetrathiadispiro(3.2.3.2)dodecan-2,9-dion (153)

Auch bei dem Tetrathian 153 ist die C_{2h} -Boot-Konformation aus den geschil-
derten Gründen ungünstig. Wie oben kommt der Sessel-Konformation C_{2h} - und
der Twist-Konformation D_2 -Symmetrie zu.

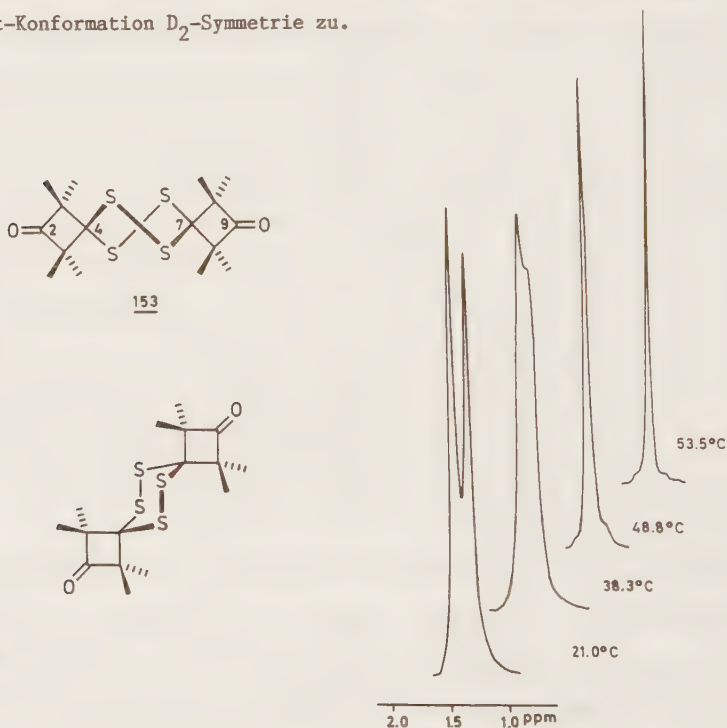


Abb.19. Temperaturabhängige 1H -NMR-Spektren von 153 in $CDCl_3$ bei 100 MHz

Von $-45.8^\circ C$ bis $+55^\circ C$ in $CDCl_3$ aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektren sind bis auf
temperatur-bedingte Verschiebungsunterschiede identisch; zwei Signale für 8
Methylgruppen entsprechen der Twist-Konformation: δ 218.9 (s, C-2,9), 70.8
(s, C-4,7), 66.5 (s, C-1,3,8,10), 24.8 (q, 4 CH_3) und 20.7 (q, 4 CH_3). Im
Formelbild 153 der Twist-Konformation erkennt man, daß sich die Methylgrup-
pen eines geminalen Paares in unterschiedlicher Umgebung befinden, aber alle

vier Paare sich gleich verhalten; dies ergibt sich aus der wechselseitigen Überführung mittels zweier C_2 -Achsen. Bei der Sessel-Konformation sind die gem. $(CH_3)_2$ paarweise identisch, es gibt zwei axiale und zwei äquatoriale Paare. Im Gegensatz zur Twist-Form sind im Sessel alle vier Ring-C-Atome des 4-gliedrigen Rings verschieden. Auch in C_6D_6 als Solvens treten keine weiten Signale auf, was zufällige Isochronie von C-Resonanzen unwahrscheinlich macht.

Das 1H -NMR-Spektrum (Abb.19) zeigt bei $21^\circ C$ in $CDCl_3$ zwei $12H$ -Singulets bei δ 1.36 und 1.50, bei $38.3^\circ C$ trat Koaleszenz ein. Weitere Erhöhung der Temperatur führte zu einem scharfen $24H$ -Singulett bei δ 1.44. Bereits bei $21^\circ C$ sind die Singulets nicht grundlinien-getrennt, was auf beginnende Linienverbreiterung deutet. Gl. (12) ergibt mit $\Delta\nu = 13$ Hz eine Inversionskonstante $k_c = 28.9 \text{ s}^{-1}$. Berücksichtigt man wieder den statistischen Faktor von 2, ergibt Gl. (14) $\Delta G^\ddagger = 15.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, also genau den gleichen Wert wie für 149.

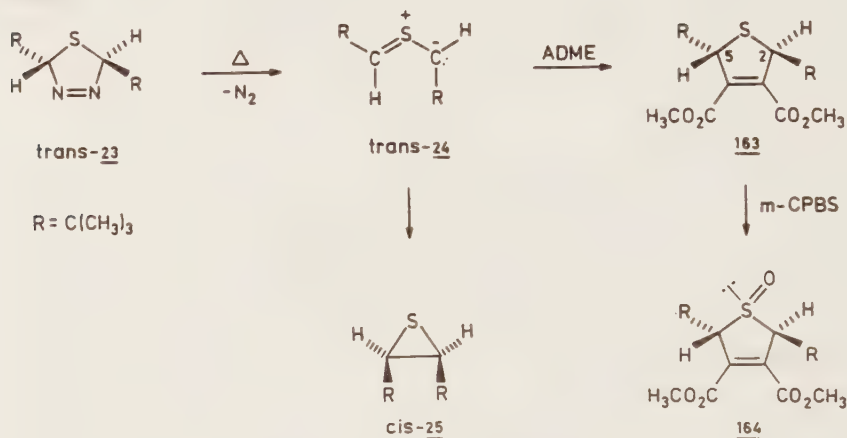
8 Cis- und trans-2,5-Di-tert-butyl-1,3,4- Δ^3 -thiadiazolin als Quelle für Thiocarbonyl-S-ylide

8.1 Literaturbefunde

Studien über Synthese und Reaktionen symmetrisch substituierter, aliphatischer Thiocarbonyl-S-ylide liegen von KELLOGG und Mitarbeitern vor.¹¹⁾ Ausgehend vom 2,2,7,7-Tetramethyl-4,5-diaza-3,5-octadien (Pivalin-aldazin) führte eine Druckreaktion mit flüss. Schwefelwasserstoff in CS_2 bei Raumtemperatur zu cis- und trans-2,5-Di-tert-butyl-1,2,4-thiadiazolidin. Diese wurden in situ unterhalb $0^\circ C$ mit Azodicarbonsäure-dimethylester dehydriert. Schonende Umkristallisation des Isomerengemisches aus Methanol führte zu 40% des reinen trans-Thiadiazolins 23. Durch Erwärmen eines cis,trans-Isomeren-

gemisches auf 40°C wurde das cis-Isomere selektiv unter Stickstoff-Extrusion in das trans-Di-tert-butyl-thiiran 25 überführt, ohne daß das trans-Thiadiazolin reagierte.

SCHEMA 8



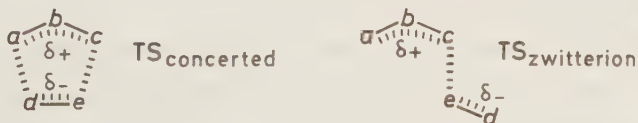
Bei der N_2 -Abgabe aus **trans-23** (Schema 8) bei 100°C in Gegenwart von Acetylenedicarbonsäure-dimethylester (ADME) gelangten KELLOGG et al. unter Retention des Thiocarbonyl-ylids **trans-24** zum Thiolen **163** in 67% Ausbeute. Die C_2 -Symmetrie von **163** wurde durch Oxidation zum einheitlichen Sulfoxid **164** gestört; das 1H -NMR-Spektrum zeigt nunmehr nicht äquivalente tert-Butyl-Gruppen bei δ 1.05 und 1.20. Die Ring-Protonen ergeben zwei Singulettts bei δ 3.63 und 3.84. Weiterhin lieferte das trans-Thiadiazolin mit Azodicarbonsäure-dimethylester, TCNE und N-Phenylmaleinimid Cycloaddukte.¹¹⁾

Das cis-Thiadiazolin wurde nicht rein isoliert; KELLOGG erhielt es als 50:50-Gemisch mit dem trans-Thiadiazolin. "Unfortunately, cis-23 stubbornly refused to react with dipolarophiles". Mit TCNE und Azodicarbonsäure-dimethylester wurde nur trans-Thiiran 25 als Produkt conrotatorischer Elektrocyclisierung erhalten; bei der letzteren Reaktion wurde daneben die Bildung des 2,5-Di-tert-butylthiadiazols (173), also eine Dehydrierung, beobachtet.

Die unterschiedliche Neigung zur Cycloaddition führten KELLOGG et al. auf sterische Wechselwirkungen der tert-Butyl-Gruppen in den als Zwischenprodukt auftretenden Yliden cis- und trans-24 zurück. Es wurde angenommen, daß die in trans-24 auftretende abstoßende Wechselwirkung zwischen Proton und tert-Butyl-Gruppe die Geschwindigkeit des elektrocyclischen Ringschlusses im Vergleich zu cis-24 verringert. Dies soll zu einer längeren Lebensdauer des Ylids trans-24 und damit zu größerer Chance der Cycloaddition mit Dipolarophilen führen.

8.2 Konzertierter versus zweistufiger Ablauf der 1,3-Cycloaddition

In Kapitel 1.2 wurde kurz auf die SUSTMANNsche Klassifizierung von Cycloadditionen eingegangen. Der Fall gleicher HO-LU-Wechselwirkungs-Energien, $\Delta E_1 = \Delta E_2$ (Abb.1, Seite 7), entspricht gemäß PMO-Modell einem Minimum an Reaktionsgeschwindigkeit; ein biradikalischer Reaktionsweg ist bei Anwesenheit stabilisierender Substituenten und großen FMO-Abständen nicht ausgeschlossen. Erhöhung der π -MO-Energie des 1,3-Dipols unter gleichzeitiger Verminderung derjenigen des Dipolarophils führt zu einem weiteren Grenzfall, $\Delta E_1 \gg \Delta E_2$.



Jetzt wird eine HO-LU-Wechselwirkung (ΔE_2) so klein, daß der zusätzliche Entropiebedarf der konzertierten Reaktion nicht mehr aufgebracht werden kann. Die verbleibende HO-LU-Wechselwirkung (ΔE_1) bewirkt einen einseitigen Elektronenfluß vom 1,3-Dipol zum Dipolarophil. Die naheliegende Auffassung, daß der Gemeinbesitz nur eines Elektronenpaares auch nur eine neue Bindung bedeutet, ist nach R.SUSTMANN unzutreffend. Beide terminalen Zentren des de-

lokalisierten Allylsystems sollen am einseitigen Elektronenfluß im Übergangszustand, von HO(1,3-Dipol) zu LU(Dipolarophil), partizipieren. Die Cycloaddition bleibt konzertiert, wie das Bild oben links nahelegt.

Nach SUSTMANN muß eine von zwei Bedingungen jetzt noch erfüllt sein, um die Gesamtbilanz zugunsten des Übergangszustands oben rechts zu verschieben, in welchem nur zwei Atomorbitale wechselwirken. Entweder muß der Atomorbital-Koeffizient am Terminus a sehr klein sein, verglichen mit dem am Terminus c, oder eine kräftige sterische Abschirmung des Zentrums a muß dessen Wechselwirkung beeinträchtigen.

Das Auftreten der zwitterionischen Zwischenstufe erfordert somit einen 1,3-Dipol mit hochliegenden π -MOs, also eine nukleophile Spezies; dabei sollte die strukturelle Symmetrie zwischen rechter und linker Hälfte gestört sein. Das Dipolarophil muß ein elektrophiler Ethylen-Abkömmling mit möglichst tiefen MO-Energien sein.

Das Allyl-anion ist der Prototyp des 1,3-Dipols; er besitzt sehr hohe MO-Energien. Die üblichen 1,3-Dipole bergen Stickstoff- oder Sauerstoffatome; diese Elemente höherer Elektronegativität senken die π -MO-Energien. Unter den Heteroatomen kommt dem Schwefel auf der PAULING-Skala die gleiche Elektronegativität zu wie dem Kohlenstoff. Ersetzt man im Allyl-anion das Mittelstück gegen einen Sulfonium-Schwefel, gelangt man zu Thiocarbonyl-yliden. Diese sollten sich in der hohen Lage der π -MOs nicht wesentlich vom Allyl-anion unterscheiden.

MLOSTON und LANGHALS haben in unserem Laboratorium bei den Thiocarbonyl-yliden 36a und 36b - diese besitzen einen sterisch stark gehinderten Terminus - einen zweistufigen Additionsweg beobachtet; Kap. 1.2 bietet die experimentellen Fakten. Es galt nun festzustellen, ob auch der zweite Teil der SUSTMANNschen Voraussage zutrifft, der für symmetrisch an beiden Termini substituierten Thiocarbonyl-ylide den konzertierten Mechanismus postuliert.

Die KELLOGG'sche Verbindung trans-24 sollte diesen Test erlauben.

8.3 Zur Darstellung der Thiadiazoline

Für die Darstellung der Thiadiazoline wählte ich ebenfalls den Weg über die 1,3,4-Thiadiazolidine, die ich analog RÜHLMANN durch gleichzeitiges Einwirken von H_2S und Hydrazinhydrat auf Pivalinaldehyd bei -20°C zu 78% erhielt.⁷⁸⁾ Das Produkt ist bei Raumtemperatur nicht stabil und geht unter H_2S -Abspaltung in das Pivalin-aldazin über. Im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) sind die isomeren Thiadiazolidine nicht unterscheidbar; die tert-Butyl-Gruppen ergeben ein Singulett bei δ 1.00, für H-2 und H-5 wird ein Singulett bei δ 4.36 beobachtet. Die Lage des verbreiterten Singuletts für NH bei δ 3.45 ist konzentrationsabhängig.

KELLOGG folgend, führte ich mit Azodicarbonsäure-dimethylester die Dehydrierung zum cis- und trans-Thiadiazolin 23 durch; die chromatographische Reinigung an einer auf -20°C gekühlten Kieselgel-Säule ergab 95% 23, das trans: cis = 85:15 enthielt.

8.4 Zerfallskinetik des Thiadiazolins trans-23

Die Bildung des Thiirans cis-25 + N_2 gehorchte der ersten Ordnung und wurde bei 80°C in C_6D_6 im ^1H -NMR-Spektrum verfolgt. Hierfür wurden die Abnahme des trans-Thiadiazolins und Zunahme des cis-Thiirans anhand der Maschinenintegrale bestimmt. Gemäß Abb.20 war das Zeitgesetz erster Ordnung sehr gut mit $k_1 = 1.08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ erfüllt.

Die gleiche Auftragung für eine bei 100°C in (D_2) Tetrachlorethan durchgeführte Stickstoffabgabe aus trans-23 führte zu einem stark gekrümmten, mit zunehmender Reaktionszeit abflachenden Graphen. Zudem bildete sich aus reinem trans-Thiadiazolin nicht nur das erwartete cis-Thiiran, sondern auch 25%

des trans-Thiirans (trans-25). Worin liegen die Gründe für das Abweichen der Reaktion von der ersten Ordnung und für das Auftreten beider Thiiran-Iso-
mere? Möglicherweise sind Spuren von DCl im (D₂)Tetrachlorethan verantwort-
lich, die über ein 1,3,4-Δ²-Thiadiazol das Gleichgewicht zwischen trans- und
cis-23 einstellen.

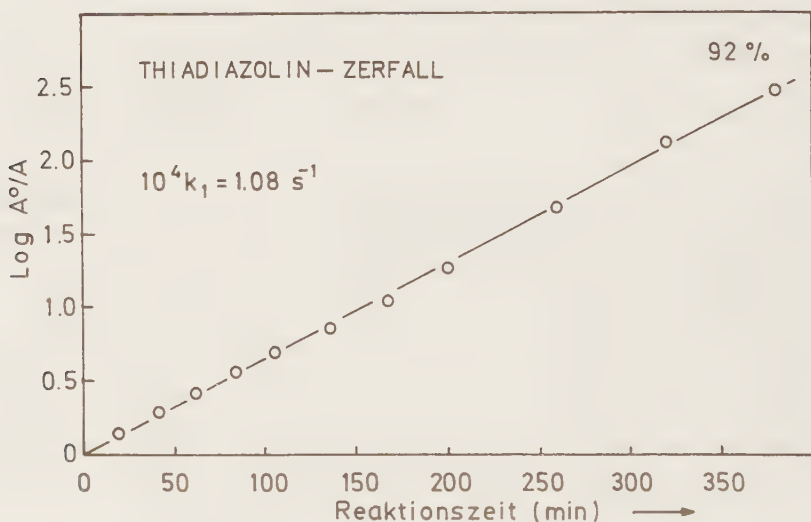
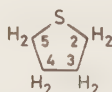


Abb.20. Zerfall des trans-Thiadiazolins 23 in C₆D₆ bei 80°C

8.5 Umsetzungen mit C=C-Dipolarophilen und sterischer Ablauf



Halbsessel



Thiolan



Envelope

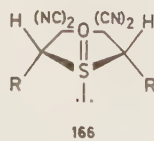
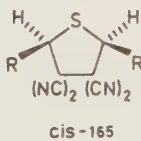
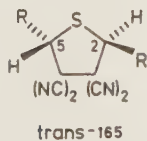
Die Cycloaddukte des cis- und trans-Thiadiazolins 23 an C=C-Doppelbindungen
führte zu Tetrahydrothiophenen (Thiolanen). Da der CSC-Winkel in Sulfiden

kleiner ist als der tetraedrische, erwartet man, daß Thiolan stärker "gefaltet" ist als Cyclopentan oder Tetrahydrofuran. Durch Pseudorotation kann sich der Thiolanring konformativ umwandeln, wobei die Halbsessel-Konformation um ca. 3 kcal mol⁻¹ stabiler sein soll als die Envelope-Konformation.⁷⁹⁾

Die Formelbilder zeigen die NEWMAN-Projektion des Halbsessels mit C₂-Symmetrie und die Envelope-Konformation mit σ-Symmetrie auf C-3/C-4. Beim Thiolan sind im Gegensatz zum Tetrahydrofuran die vicinalen cis-Kopplungen kleiner als die vicinalen trans-Kopplungen (siehe Kap.8.5.5 und 8.5.6).⁸⁰⁾

8.5.1 Tetracyanethylen

Schon KELLOGG et al. setzten TCNE mit dem trans-Thiadiazolin 23 um.¹¹⁾ Bei der Nacharbeitung (12 Stunden in siedendem Benzol) zeigte die ¹H-NMR-Standardanalyse 98% trans-165 an. Aufgrund der C₂-Symmetrie weist das ¹H-NMR-Spektrum nur zwei Singulets, das ¹³C-NMR-Spektrum nur 6 Signale auf. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts war auch bei Verstärkung kein cis-Thiiran erkennbar.



Wie KELLOGG konnte auch ich das cis-Thiadiazolin 23 nicht rein isolieren; es trat als Minderkomponente in einem 87:13-Gemisch mit dem trans-Isomeren auf und wurde so eingesetzt. Die höhere Geschwindigkeit der Stickstoffabgabe des cis-Thiadiazolins im Vergleich zum trans-23 gestattete es, Reaktionen von cis-23 bei Raumtemperatur zu studieren; Bedingungen, unter denen trans-23

praktisch noch nicht zerfällt. Ich ließ das obiges Gemisch von trans- und cis-23 mit 16 mol% TCNE in THF 48 Stunden bei 20°C reagieren. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohgemischs zeigt das Verschwinden von cis-23 an, ohne daß trans-Thiiran 25 gebildet wurde. Säulenchromatographische Aufarbeitung und Umkristallisation des farblosen Feststoffs führte zu 10% cis-2,5-Di-tert-butylthiolan-3,3,4,4-tetracarbonitril (cis-165) neben 1% trans-165 und 64% unverändertem Thiadiazolin trans-23. Die Ausbeute an cis-165 entspricht 74% des eingesetzten Thiadiazolins cis-23. Vielleicht ist das Auftreten geringer Mengen trans-165 auf die Nichtstereospezifität der Cycloaddition des Ylids cis-24 zurückzuführen; ein zwitterionischer Mechanismus kann nicht ausgeschlossen werden. Das Cycloaddukt trans-165 besitzt eine Spiegelebene; erwartungsgemäß zeigte das ^1H -NMR-Spektrum wie das von cis-165 nur zwei Singulets, das ^{13}C -NMR-Spektrum 6 Signale (Tab.9).

Tab. 9. Gegenüberstellung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte von cis- und trans-165 in CDCl_3 bei 80 bzw. 25.2 MHz

	H-2,5	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-2,5$
trans- <u>165</u>	3.93	1.30
cis- <u>165</u>	3.71	1.34

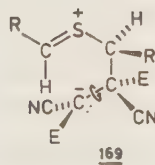
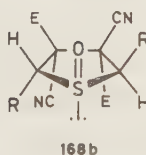
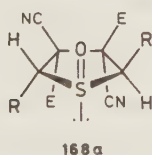
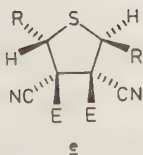
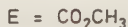
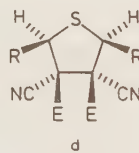
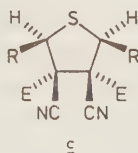
	3,4-CN		C-2,5	C-3,4	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$
trans- <u>165</u>	110.1	109.5	60.0	51.2	35.6	28.2
cis- <u>165</u>	111.6	110.0	63.8	51.1	35.1	28.6

KELLOGG setzte ein 50:50 Gemisch aus cis- und trans-23 mit TCNE um; warum er nur trans-Thiiran 25 aus dem cis-23-Anteil isolierte, ist mir unklar. Zum

Strukturbeweis überführte ich cis-165 mit m-Chlorperbenzoesäure in das Sulfoxid. Im Sulfoxid 166 mit freiem Elektronenpaar und Sauerstoff am Schwefel tritt ein neues Stereozentrum zu den beiden schon vorhandenen hinzu. cis-165 kann zwei diastereomere Sulfoxide bilden, wobei das O-Atom entweder cis oder trans zu den tert-Butyl-Gruppen stehen kann; die Symmetrieebene bleibt erhalten, während die C₂-Achse von trans-165 im Sulfoxid verloren geht. Das ¹H-NMR-Spektrum von 166 zeigt nur zwei Singulets bei δ 1.45 (18H) und 3.60 (2H), was die bevorzugte Bildung nur eines Sulfoxids als auch die cis-Konfiguration der tert-Butyl-Gruppen in cis-165 bestätigt.

8.5.2 Dicyanfumarsäure-dimethylester

Die 48-stündige Reaktion des trans-Thiadiazolins mit 1.1 Äquiv. Dicyanfumarsäure-dimethylester (DCFE) in siedendem THF führte nach chromatographischer Aufarbeitung zu einem Hauptprodukt mit Schmp. 155.5°C und einem Nebenprodukt mit Schmp. 151.5°C. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigten bilaterale Symmetrie an, was die Möglichkeiten auf die Verbindungen 167a bis 167d einengt; a und b weisen C₂-Symmetrie und c und d σ-Symmetrie auf.



Addukt 167a und b können aus den Edukten unter Retention hervorgehen, wäh-

rend c und d der Inversion an beiden Reaktanten bedürfen. Es müßten im zwitterionischen Zwischenprodukt 169 zwei Drehungen um Einfachbindungen stattfinden, was wenig wahrscheinlich ist.

Im eigenen Versuch (48 Stunden 60°C, CDCl_3) zeigte die ^1H -NMR-Analyse mit Standard (1,1,2,2-Tetrachlorethan) 77% des Addukts mit Schmp. 155.5°C und 23% desjenigen mit Schmp. 151.5°C an.

Die Frage, wie 167a und b dem Haupt- und Nebenprodukt zuzuordnen sind, ist aufgrund der NMR-Spektren (Tab.10) nicht eindeutig zu entscheiden; auch die Spektren in C_6D_6 brachten keine Hilfe. Häufig kann man die unterschiedlichen Einflüsse cis- und trans-vicinaler Substituenten auf die δ_{H} von Ringprotonen zur Konfigurationsermittlung heranziehen. Angesichts der mangelnden Eindeutigkeit sei auf die detaillierte Diskussion verzichtet. Plausibel erscheint mir, 167b als Hauptprodukt anzusehen, da hier die voluminösen tert-Butyl-Gruppen zu den Methylester-Gruppen trans-konfiguriert sind.

Tab.10. Gegenüberstellung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen der DCFE-Addukte, gemessen in CDCl_3 bei 80 bzw. 25.2 MHz

Cycloaddukt	2,5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3,4- OCH_3	2,5-H
Schmp.151.5°C	1.10 (s)	3.92 (s)	4.68 (s)
Schmp.155.5°C	1.15 (s)	3.84 (s)	4.28 (s)

Cycloaddukt	C=O	C-N	C-3,4	C-2,5	- OCH_3	- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	- $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$
Schmp.151.5°C	163.4	115.5	62.0	61.5	54.5	35.2	28.4
Schmp.155.5°C	163.0	113.4	62.0	59.0	54.6	35.1	28.5

Tab.11. Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Verschiebungswerte der Sulfoxide 168a und 168b in CDCl_3 bei 80 MHz

	2,5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$		3,4- OCH_3		2,5-H	
<u>168a</u>	1.30	1.33	3.94	4.00	3.91	4.46
<u>168b</u>	1.33	1.36	3.93		3.03	3.98

Die Oxidation beider Cycloaddukte mit m-Chlorperbenzoesäure zu den Sulfoxiden hat den Verlust der C_2 -Symmetrie zur Folge. In den ^1H -NMR-Spektren der Sulfoxide 168a und 168b treten verdoppelte Signalsätze auf, wobei jeweils Paare gleicher Intensität erscheinen (Tab.11). Dies spricht für je ein Sulfoxid, während 167c und d deren zwei im unterschiedlichen Verhältnis ergeben sollten.

In der Notation der absol. Konfiguration wäre das Hauptprodukt 167b mit (2SR,3RS,4RS,5SR) zu bezeichnen. Die Kennzeichnung als trans,trans,trans-Form bezieht sich auf die vic.-Beziehungen unter Berücksichtigung der Priorität; 167a ist die cis,trans,cis-Form.

8.5.3 Dicyanmaleinsäure-dimethylester

Die 1-stündige Reaktion des trans-Thiadiazolins mit 1.1 Äquiv. Dicyanmaleinsäure-dimethylester (hinfort DCME) in siedendem abs. Toluol ergab quantitativ Cycloaddukte; das Gemisch bestand aus drei Stereoisomeren. Ergebnis der ^1H -NMR-Standardanalyse: 5% 167a, 26% 167b und 69% 167e. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol wurde das neue Cycloaddukt 167e isoliert, dessen ^{13}C -NMR-Spektrum Symmetrie vermissen läßt. Die Carbonyl-C-Atome beider Estergruppen zeigen Singulets bei δ 164.4 und 161.8 und die Nitrilgruppen

solche bei 115.2 und 114.8. Die Ring-C-Atome ergeben Singulettts für C-3 und C-4 bei δ 63.3 und 61.1 und Dublettts für C-2 und C-5 bei 62.1 und 59.6. Die Methylester-Gruppen erscheinen als Quartettts bei δ 54.9 und 54.1, die tert-Butyl-Gruppen als Singulettts bei 35.3 und 35.1 sowie Quartettts bei 28.8 und 28.4.

Die fehlende Symmetrie von 167e spiegelt sich auch im ^1H -NMR-Spektrum wider. Die tert-Butyl-Gruppen zeigen 9H-Singulettts bei δ 1.12 und 1.15, die Methyl-Gruppen 3H-Singulettts bei 3.84 und 3.86. H-2 und H-5 sind cis- und trans-ständig zu den Estergruppen und erscheinen als Singulettts bei δ 4.16 und 4.52.

Es gibt mehrere Diastereomere von 167 ohne Symmetrieelement. Die Retention an beiden Reaktanten bei der Reaktion von trans-23 und DCFE läßt vermuten, daß dieses Prinzip auch hier gültig ist; nur 167e entspricht diesem Retentionsprinzip. Ein Reaktionsweg mit Rotation im Zwitterion hätte mehrere unsymmetrische Cycloaddukte erwarten lassen.

Warum treten neben 167e die schon bekannten Isomeren 167a und b auf? Die einfachste Hypothese bietet eine basenkatalysierte Isomerisierung des DCFE zum DCME, was zwanglos das Auftreten der Isomeren 167a und b erklärt. Isomerisierung trat bereits bei Raumtemperatur in CD_3CN ein. Nach 42 min waren 75% DCFE entstanden und nach 20 h lag das Gleichgewicht DCFE/DCME bei 87:13.⁸¹⁾

8.5.4 Konkurrenzkonstante von DCFE/DCME um das trans-2,5-Di-tert-butylthiocarbonyl-ylid

In Acetonitril steht DCFE mit dem isomeren DCME im Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht läßt sich mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie detektieren; in CD_3CN zeigt DCFE ein Singulett bei δ 3.97 und DCME ein solches bei 3.92.

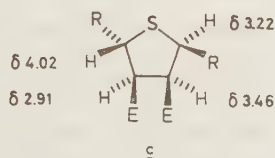
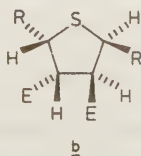
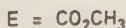
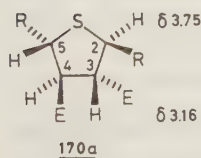
In zwei Versuchen stellte ich ausgehend von reinem DCFE und DCME unter Argon und Lichtabschluß das Isomerisierungs-Gleichgewicht während 24 Stunden bei 80°C in CD_3CN ein. Die bei 80°C aufgenommenen 360 MHz-Spektren zeigten für beide Proben das gleiche Isomerenverhältnis: $\text{DCFE}/\text{DCME} = 89.1/10.9$; nach Kühlung auf 30°C lag das DCFE/DCME-Verhältnis bei 90.2/9.8.

Vor dem Konkurrenzversuch wurde eie oben das Gleichgewichts der Acceptor-olefine in Acetonitril bei 80°C eingestellt. Bei 80°C wurde ca. 0.5 Moläquivalent des Thiadiazolins trans-23, gelöst in Acetonitril, auf einmal zugegeben und weitere 48 Stunden erhitzt. Die ^1H -NMR-Standardanalyse ergab 99.8% Gesamtausbeute an Cycloaddukten; 16.1% 167a, 82.6% b und 1.1% e.

$$\kappa = \frac{k_{167a} + k_{167b}}{k_{167e}} = \frac{[\text{DCME}] ([167a] + [167b])}{[\text{DCFE}] [167e]} \quad (16)$$

Berechnung der Konkurrenzkonstante nach Gl. (16); das Gleichgewicht der Acceptor-olefine wird in Acetonitril laufend nachgestellt, sodaß man mit dem reziproken Gleichgewichtsverhältnis rechnen darf. Angesichts der kleinen Ausbeute an 167e ist der gefundene Wert, $\kappa = 11$, mit hohem Fehler belastet. Der zeigt die gesteigerte Reaktivität des trans-Isomeren, die man bei konzentrierten Cycloadditionen erwartet. Doppelseitige sterische Hinderung scheint somit bei nahezu quantitativer Ausbeute zur Beschreitung des konzentrierten Reaktionswegs über TS_{con} zu führen (Kap. 8.2).

8.5.5 Fumarsäure-dimethylester



Die 16-stündige Reaktion des trans-Thiadiazolins mit 1.1 Äquiv. Fumarsäuredimethylester in siedendem Benzol ergab zu 97% (Standardanalyse) ein scharf schmelzendes, kristallines Cycloaddukt. Dies legt ein Produkt der Retention nahe, läßt aber die Wahl zwischen den beiden Diastereomeren 170a und b offen.

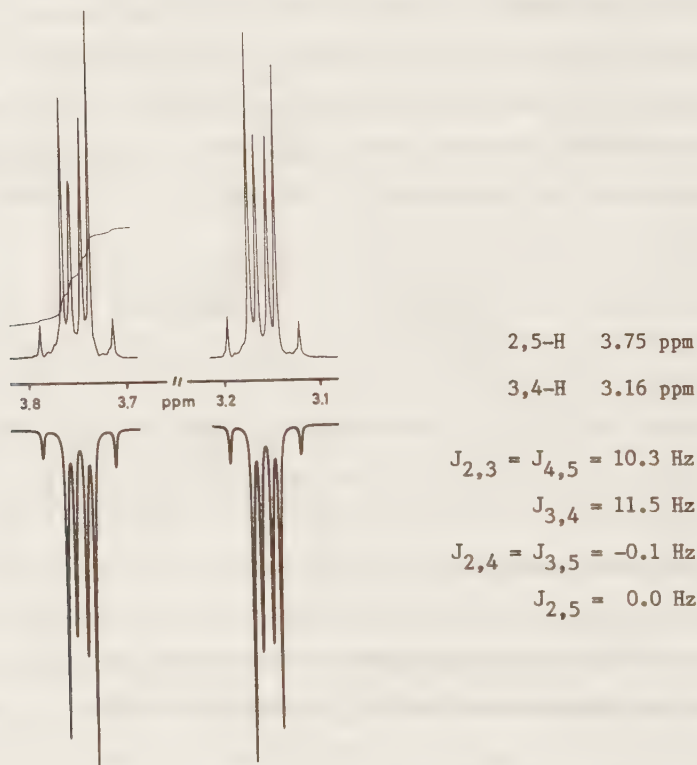


Abb.21. Experimentelles (360 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ 1:1) und mit LAOCOON simuliertes (unten) ^1H -NMR-Spektrum der Ring-Protonen des Fumarester-Cycloaddukts 170a

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beweisen bilaterale Symmetrie, vor allem im Vergleich mit dem nachstehenden Maleinester-addukt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum

zeigt 6 Signale: Die Carbonyl-C-Atome beider Ester-Gruppen erscheinen als Singulett bei δ 173.1, C-2,5 und C-3,4 ergeben je ein Dublett bei δ 60.0 bzw. 55.7. Die Methylester-Gruppen erscheinen als Quartett bei δ 52.1. Wie die Symmetrie es verlangt, sind beide tert-Butyl-Gruppen isochron und zeigen das Singulett bei δ 34.5 und das Quartett bei δ 27.4.

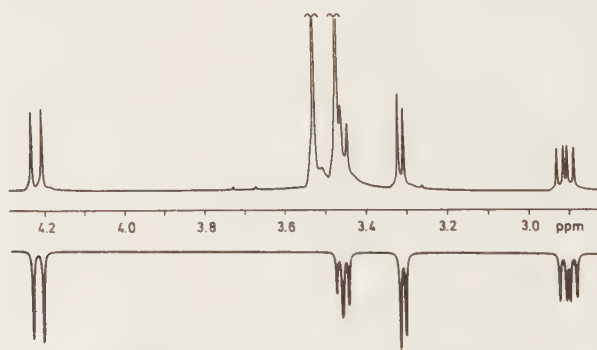
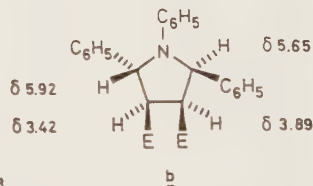
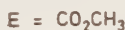
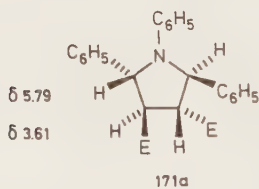
Die Ring-Protonen bilden ein AA'XX'-Vierspin-System, das ich mit dem Programm LAOCOON⁸²⁾ iterativ simuliert habe (Abb.21). Die Beziehung von KARPLUS und CONROY verknüpft vicinale Kopplungskonstante und Diederwinkel. Die Substituenten am Thiolanring nehmen vermutlich aus sterischen Gründen äquatoriale Positionen ein und fixieren den Ring in einer Halbsessel-Konformation. Die großen J-Werte von mehr als 10 Hz wären dann trans-Kopplungen zuzuschreiben, wie sie in 170a auftreten; in 170b müßte neben zwei gleich großen cis- eine trans-Kopplung auftreten. Wie der Vergleich mit dem nachstehenden Maleinester-Cycloaddukt zeigt, unterscheiden sich cis- und trans-Kopplungen der Cycloaddukte in ihrer Größenordnung. Im Thiolan (Grundkörper) betragen die trans-Kopplungen $J_{2,3} = 6.66$ Hz und $J_{3,4} = 7.25$ Hz, die cis-Kopplungen $J_{2,3} = 6.66$ Hz und $J_{3,4} = 5.45$ Hz.⁸⁰⁾

Die Oxidation des Cycloaddukts mit m-Chlorperbenzoesäure ergab ein Sulfoxid dessen ¹H-NMR-Spektrum neben unterschiedlichen Ring-Protonen paarweise unterschiedliche Ester- und tert-Butyl-Gruppen jeweils gleicher Intensität zeigte. Dies beweist die C₂-Symmetrie des Edukts; wäre das Edukt spiegelsymmetrisch, so wäre dies auch das Sulfoxid bzw. die beiden Sulfoxide.

8.5.6 Maleinsäure-dimethylester

Die Umsetzung von trans-23 mit Maleinsäure-dimethylester wurde wie diejenige mit Fumarester vorgenommen. Die ¹H-NMR-Standardanalyse zeigte 42% eines Cycloaddukts sowie 57% cis-2,3-Di-tert-butyl-thiiran (25).

Das scharf schmelzende Cycloaddukt 170c gab ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit 12 Signalen, was das Fehlen eines Symmetrie-Elements anzeigt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Cycloaddukts wurde mit dem des Fumarsäureesters 170a im gleichen Solvens (CDCl_3 und C_6D_6 1:1) verglichen. Aufgrund der fehlenden Symmetrie zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 170c zwei tert-Butyl-Gruppen gleicher Intensität bei δ 0.96 und 0.99 und zwei Methylester-Gruppen gleicher Integralflächen bei δ 3.47 und 3.54. Wie wirkt sich die Umkehrung der Stereochemie am C-3 von 170c im Vergleich zu 170a auf die Verschiebungswerte der Ring-Protonen und ihrer Kopplungskonstanten aus? H-3 und H-4 erfahren einen Tieffeld-Shift um +0.30 bzw. +0.47 ppm, während H-2 und H-4 um -0.53 bzw. -0.25 ppm zu hohem Feld verschoben werden. Dies steht im Einklang mit den Pyrrolidin-Derivaten 171a und 171b, die gleiche Effekte zeigen.⁸³⁾



2-H 3.22, 3-H 3.46 ppm

4-H 2.91, 5-H 4.22 ppm

$J_{2,3} = 5.3 \text{ Hz}$

$J_{3,4} = 5.8 \text{ Hz}$

$J_{4,5} = 9.3 \text{ Hz}$

$J_{2,4} = 0.01 \text{ Hz}$

$J_{2,5} = J_{3,5} = 0.0 \text{ Hz}$

Abb.22. Experimentelles (360 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ 1:1) und mit LAOCOON simuliertes ^1H -NMR-Spektrum der Ringprotonen des Cycloaddukts 170c

Bei 170c ist die trans-Kopplung $J_{4,5}$ größer als die beiden cis-Kopplungen $J_{2,3}$ und $J_{3,4}$, was im Vergleich 170a vernünftig ist. Damit bestätigt sich LAMBERT's Beobachtung, daß im Tetrahydrothiophen vicinale trans-Kopplungen größer als vicinale cis-Kopplungen sind.⁸⁰⁾

Abschließend soll auf die Carbonylschwingung der Cycloaddukte im IR-Spektrum eingegangen werden. Das unsymmetrische Cycloaddukt 170c zeigt für die chemisch nicht-äquivalenten Ester-Gruppen zwei Carbonylschwingungen bei 1740 und 1723 cm^{-1} , während das symmetrische Cycloaddukt 170a nur eine solche bei 1760 cm^{-1} besitzt. Basispeak des Massenspektrums von 170c ist M^+ - t-Bu, also das gleiche Thiolenium-ion wie bei 170a.

8.5.7 Konkurrenzkonstante von Fumarsäure-/Maleinsäure-dimethylester um das trans-Di-tert-butyl-thiocarbonyl-ylid

Nur die Umsetzung des Maleinesters, nicht die des Fumaresters, ist von der Bildung des Thiirans cis-25 begleitet. Dies zeigt die unterschiedliche Affinität der cis,trans-Isomeren gegenüber dem 1,3-Dipol. Es ist literaturbekannt, daß trans-1,2-disubstituierte Olefine bessere Dipolarophile als die cis-Isomeren sind.⁸⁴⁾ Beim Maleinsäure-ester verhindert die Überlappung der van der WAALS-Radien eine Koplanarität. Reaktivitätsverhältnisse von Fumarsäureester/Maleinsäureester von 500 bis 1.5 wurden gegenüber verschiedenen 1,3-Dipolen gemessen.⁸⁴⁾

Der geschwindigkeits-bestimmende Schritt ist im vorliegenden Fall die N_2 -Extrusion aus trans-23 zum Ylid trans-24. An die Stelle der kinetischen Messung muß also der Konkurrenzversuch treten. In drei Versuchen wurden die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß 1.2-1.5 Äquiv. Fumarsäureester und 8.5-14.9 Äquiv. Maleinsäureester ohne weiteres Lösungsmittel eingesetzt wurden. Gemäß ^1H -NMR-Standardanalyse betrug die Gesamtausbeute an Cycloaddukten bei

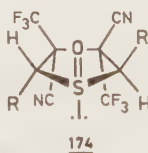
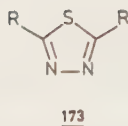
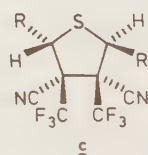
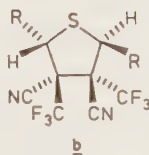
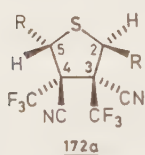
drei Versuchen über 98%.

$$K = \frac{k_{170a}}{k_{170c}} = \frac{\log ([FE_0]) - \log ([FE_0] - [170a])}{\log ([ME_0]) - \log ([ME_0] - [170c])} \quad (17)$$

Mit Hilfe der HUISGEN'schen Gleichung (17) wurden die Konkurrenzkonstanten K zu 92, 95 und 105 berechnet;⁸⁵⁾ dies beweist gesteigerte Reaktivität des trans-Olefins im Vergleich zum cis-Isomeren, wie es ein konzertierter Ablauf der Cycloaddition erwarten läßt.

8.5.8 trans-1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitril (trans-BTE)

Die 36-stündige Reaktion des trans-Thiadiazolins 23 mit 1.2 Äquiv. trans-BTE in siedendem THF führte zu 92% (Standardanalyse) kristallinem Cycloaddukt. Im 1H -NMR-Spektrum war kein cis-Thiiran 25 nachweisbar und ein ^{19}F -NMR-Spektrum ließ keine Isomerisierung des überschüssigen trans-BTEs erkennen. Massenspektrum (Molekülpeak m/z 386 zu 1%) und CHN-Analyse weisen auf die Bildung eines 1:1 Addukts 172.



Die 1H -, ^{19}F und ^{13}C -NMR-Spektren des Cycloaddukts verraten mit dem halben Signalsatz bilaterale Symmetrie. Aus den in Kap.8.5.2 beschriebenen Gründen

darf man mit Retention beider Addukte gemäß 172a oder b rechnen. Wie bei den Dicyanfumarestern-Cycloaddukten wurde 172 mit *m*-Chlorperbenzoesäure oxidiert. Im ^1H -NMR-Spektrum des Sulfoxids 174 erkennt man zwei 9H-Singulets gleicher Intensität bei δ 1.39 und 1.49 für die tert-Butyl-Gruppen und zwei 1H-Singulets für H-2 und H-5 bei 2.71 und 3.43. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt für die CF_3 -Gruppen zwei Quartetts bei δ -60.8 und -64.3, die mit 13.2 Hz koppeln. Damit wird die C_2 -Achse in 172a und b dargetan. Es scheint vernünftig, dem all-trans-Produkt 172b vor dem cis,trans,cis-Produkt 172a den Vorzug zu geben, da im letzteren die sterische Hinderung der cis-vicinalen tert-Butyl- und CF_3 -Gruppen größer ist.

8.5.9 cis-1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitril (cis-BTE)

Die Versuche mit cis-BTE sind hinsichtlich des sterischen Ablaufs der Cycloaddition nicht schlüssig, da das trans-Thiadiazolin 23 bereits bei 50°C in C_6D_6 die Isomerisierung des Dipolarophils katalysiert, bevor es zur Freisetzung des Thiocarbonyl-ylids 24 kommt: 3% trans-BTE nach 1.5 h, 7% nach 10 h und 17% nach 28 h. Wenn zwei Prozesse konkurrieren, hier die N_2 -Abgabe aus trans-23 und die durch dieses Thiadiazolin katalysierte Isomerisierung des cis-BTE, dann darf man damit rechnen, daß der unimolekularen Reaktion ein höherer Temperaturkoeffizient zukommt als der bimolekularen; die letzteren pflegen negative $\Delta S^\ddagger$ -Werte zu haben, während die der Reaktionen erster Ordnung klein sind.

Zur Unterdrückung der unerwünschten Isomerisierung benötigt man kurze Reaktionszeiten bei hoher Temperatur im unpolaren Solvens. Die 1.5-stündige Reaktion des trans-Thiadiazolins mit überschüssigem cis-BTE in C_6D_6 bei 100°C im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen ergab zu 100% Cycloaddukte, wobei 172c/172b im Verhältnis von 86:14 auftraten; das im Überschuß eingesetzte BTE zeigte

ein cis,trans-Verhältnis von 78:22. Es ist nicht sicher, ob trans-BTE rascher als das cis-BTE mit dem Ylid trans-24 zusammentritt. Die Überlegenheit des trans- vor dem cis-Isomeren als Dipolarophil bezieht sich auf den konzentrierten Reaktionsweg mit frühem Übergangszustand. Für die Bildung einer zwitterionischen Zwischenstufe kann das Umgekehrte gelten; im späten Übergangszustand ist die Repulsion der cis-Substituenten geringer als im Grundzustand und das höhere Energieniveau des cis-Alkens kann rascher zu cis als trans führen. Jüngst fand MLOSTON die Reaktivität des Thiocarbonyl-ylids 36a gegenüber Dicyanmaleinsäure-dimethylester ca. 12 mal größer als gegenüber Dicyanfumarsäure-dimethylester. Gleiches muß nach den SUSTMANNschen Gedankengängen nicht für das symmetrisch substituierte Thiocarbonyl-ylid trans-24 gelten. Diazoessigsäure-methylester hat niedrigere π -MO-Energien als die hier behandelten Thiocarbonyl-ylide; es ist ein typischer elektrophil-nucleophiler 1,3-Dipol.⁸⁶⁾ PÖCHLAUER fand für die Konkurrenzreaktion von trans- und cis-BTE um Diazoessigsäure-methylester $\kappa = k_{\text{trans}}/k_{\text{cis}} = 2.23$.⁸⁷⁾

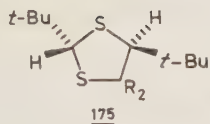
Stereospezifität ist bei der Cycloaddition von trans-24 mit cis-BTE wahrscheinlich, aber nicht sicher. Die Thiolane 172b und c zeigten nach 25 h in Benzonitril bei 139°C keine Isomerisierung; es handelt sich also um Produkte kinetischer Reaktionssteuerung.

Destillativ ließen sich die isomeren Cycloaddukte nicht trennen, vom öligen Gemisch wurden korrekte Elementaranalysen erhalten; die NMR-Spektren lassen bei 172c Symmetrie vermissen.

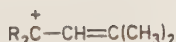
8.6 Umsetzungen mit C=S-Dipolarophilen

Durch Umsetzungen des trans-Thiadiazolins 23 mit C=S-Dipolarophilen wurden 1,3-Dithiolane erhalten. Die äquimolare Mischung von TBP mit trans-23 führte nach 12 h in siedendem Benzol zu 88% 2,5-trans-Di-tert-butyl-4,4-diphenyldi-

thiolan (175).

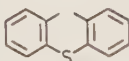


176



$R_2 = (C_6H_5)_2$

177



178

Aufgrund der fehlenden Symmetrie zeigt das 1H -NMR-Spektrum Singulett für die tert-Butyl-Gruppen bei δ 0.86 und 0.96 sowie für 2-H und 5-H bei δ 4.41 bzw. 4.69. Ebenso erkennt man die Nichtäquivalenz der Phenyl-Gruppen; die eine zeigt ein 5H-Singulett bei δ 7.24, während die andere ein Multipllett bei δ 7.16–7.98 hat. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man den doppelten Satz von Phenylsignalen, nämlich 2 Singulett und 6 Dubletts. Im Massenspektrum von 175 tritt der Molekülpeak m/z 370 zu 4% auf.

Die 18-stündige Reaktion von trans-23 mit Thioxanthion in siedendem Benzol erbrachte 99% (Standardanalyse) 2,5-trans-Di-tert-butyl-4-spiro(10'-thioxanthan)-1,3-dithiolan (176). Der Einfluß der spiro-gebundenen Thioxanthan-Einheit spiegelt sich im 1H -NMR-Spektrum wider. Im Vergleich zum TBP-Cycloadukt (175) ist die zum Thioxanthan vicinale 5-tert-Butyl-Gruppe um 0.2 ppm zu hohem Feld verschoben (s, δ 0.66), während 2-tert-Butyl (s, 1.22), sie liegt an der Peripherie des Thioxanthans, um 0.26 ppm zu tiefem Feld verschoben ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 176 unterstreicht die mangelnde Symmetrie. Im Massenspektrum von 176 tritt der Molekülpeak m/z 400 zu 1% auf. Bemerkenswert sind die Basispeaks bei 175 und 176: Die Benzhydryl-allylkationen 177 und 178 zeigen die bevorzugte Spaltung an. Auch das zweite Spaltstück tert-Butyl-CHS₂ findet sich zu 82 bzw. 91%.

EXPERIMENTELLER TEIL

9 Allgemeines und Ausgangsverbindungen

Kernresonanzspektrometer: EM 360 und XL 100 (Hersteller Varian); WP 80 CW, WP 80 FT, WP 200 und AM 360 (Hersteller Bruker) sowie FX 90 (Hersteller Jeol). Tetramethylsilan (TMS) diente als interner Standard bei der ^1H - und der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Trichlorfluormethan bei der ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Alle Verschiebungen sind entsprechend der Definition der δ -Skala in ppm berechnet. Infolge der paramagnetischen Verschiebung der CFCI_3 -Resonanz erhalten die ^{19}F -Spektren ein negatives Vorzeichen. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Spektren nach erster Ordnung ausgewertet. Alle Kopplungskonstanten wurden in Hz angegeben.

IR-Spektrophotometer: Modell 125 (Gittergerät, Hersteller Perkin-Elmer) und Modell IFS 45 (Fourier-Spektrometer, Hersteller Bruker). Bezeichnung der Intensitäten: sst sehr stark, st stark, m mittel, schw schwach, sschw sehr schwach.

Massenspektrometer: MS 902 (Hersteller AEI, Manchester).

UV-Spektrophotometer: Zeiss-PMQ II und Lambda-3 (Hersteller Perkin-Elmer).

Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Gerät SMP 20 gemessen und sind ebenso wie die Siedepunkte nicht korrigiert.

Lösungsmittel für synthetische Arbeiten wurden nach Standardverfahren (WEISSBERGER) gereinigt.⁸⁸⁾

Zur präparativen Schichtchromatographie (PDC) dienten selbst beschichtete (Schichtdicke 2 mm) Glasplatten mit Kieselgel 60 PF (Merck). Säulenchromatographie (SC) wurde an Kieselgel 60-200 (Merck oder Woelm) durchgeführt.

Zur quantitativen Bestimmung von Substanzen in Gemischen wurde vielfach die ^1H -NMR-Analyse mit internem Standard verwendet, die schon hier beschrieben sei. Man wägt zu dem nicht getrennten Reaktionsprodukt auf 0.01 mg genau einen Standard mit freiliegendem Singulett (meist Hexamethylbenzol, Tetramethylcyclobutandion, 1,1,1,2- oder 1,1,2,2-Tetrachlorethan) und nimmt in deuterierten Lösungsmitteln auf. Nach sorgfältiger Durchmischung wird von einer beliebig großen Probe das ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Durch mehrfache Integration von geeigneten Signalen der zu bestimmenden Substanz und des Standards wird ein Verhältnis ermittelt; die jeweilige Anzahl von Protonen ist dabei natürlich zu berücksichtigen. Es gilt:

$$\text{Substanz (mg)} = \frac{\text{Integral}_{\text{Subst}}}{\text{Integral}_{\text{Stand}}} \cdot \frac{\text{Molmasse}_{\text{Subst}}}{\text{Molmasse}_{\text{Stand}}} \cdot \text{Einwaage}_{\text{Stand}}$$

Ausgangsmaterialien:

Dicyanfumarsäure-dimethylester;⁸⁹⁾

Dicyanmaleinsäure-dimethylester;⁸¹⁾

cis- und trans-1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitril;⁹⁰⁾

Cyclooctin;⁹¹⁾

(E)-Cycloocten;⁹²⁾

Diazomethan;⁹³⁾

p-Methoxyphenylthiophosphinsulfid (LAWESSON-Reagenz);⁹⁴⁾

Thiobenzophenon;⁹⁴⁾

4,4'-Dichlor-thiobenzophenon;⁹⁵⁾

Adamantanthion;⁹⁶⁾

Thiofluorenon;⁵⁷⁾

Thioxanthion;⁹⁴⁾

(+)-1,3,3-Trimethylnorbornan-2-thion (Thiofenchon);⁹⁷⁾

2,2,4,4-Tetramethyl-cyclobutan-1,3-dion;⁹⁸⁾
 2,2,4,4-Tetramethyl-cyclobutanon-3-thion;⁹⁹⁾
 (+)-Fenchon-hydrazon;¹⁰⁰⁾
 (+)-1,3,3-Trimethylnorbornan-2-selon (Selenofenchon);¹⁰¹⁾
 S-Thiobenzoylthioglykolsäure;¹⁰²⁾
 Dithiobenzoesäure-phenylester;¹⁰³⁾
tert-Butylhypochlorit;¹⁰⁴⁾
 Natriumthiophenolat;²⁸⁾
 RANEY-Nickel;¹⁰⁵⁾
 Dimethylsulfoxoniummethyloid.⁶⁴⁾

2,2-Diphenylthiiran⁶⁴⁾

Unter Argon tropfte man 98.5 ml 0.63 M Dimethylsulfoxoniummethyloid in THF (62.1 mmol) der gerührten und eisgekühlten Lösung von 12.3 g (62.1 mmol) Thiobenzophenon (hinfort TBP) in 20 ml absol. THF in 30 min zu, worauf die blaue Farbe des Thioketons verschwand. Man verdünnte mit Wasser auf das 3-fache Volumen und schüttelte das Thiiran in Methylenchlorid ein. Anschließend wurde die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Methylenchlorid bei 0°C abrotiert. Mehrmaliges Umkristallisieren des farblosen Feststoffs aus Pentan (bei Raumtemperatur lösen und bei -20°C kristallisieren) ergaben 7.88 g (60%) analysenreines Thiiran mit Schmp. 43.5-44.5°C (Lit.64: 39-42°C); die Schmelze blieb klar und trübte sich nicht durch spontane Schwefel-Bildung.

(003)	4.514 mg Substanz, 2.320 mg H_2O , 13.110 mg CO_2 ;
	8.411 mg Substanz, 7.950 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.
$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$	Ber. C 79.20 H 5.70 S 15.10
(212.31)	Gef. C 79.26 H 5.75 S 15.15

$^1\text{H-NMR}$ ((D_6) DMSO): $\delta = 3.34$ (s, 3-H_2), 7.20-7.63 (m, 10 aromat. H).

Acetylendicarbonsäure-diamid¹⁰⁶⁾

Zu 160 ml 35-proz., wäßrigem Ammoniak wurden unter Eis/Kochsalz-Kühlung 40.0 g (0.28 mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 0°C stieg. Dann wurde noch 1 h bei 0°C gerührt, der amorphe, hellbeige Feststoff abgenutscht, mit Methanol farblos gewaschen und über Siccapent im Exsikkator getrocknet. Es wurden 30.6 g (97%) Acetylendicarbonsäure-diamid mit Zers.P. 217°C (Lit.106: $219\text{-}221^\circ\text{C}$ u.Z.) erhalten.

(038) 4.507 mg Substanz, 1.600 mg H_2O , 7.088 mg CO_2 ;
 1.920 mg Substanz, 0.441 mg N_2 bei $22^\circ\text{C}/717$ Torr.
 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ Ber. C 42.86 H 3.90 N 24.99
 (112.09) Gef. C 42.92 H 3.97 N 25.07

Dicyanacetylen¹⁰⁷⁾

In einem 250ml Dreihalskolben (KPG-Rührer; Gaseinleitungsrohr zu einer Kühlfalle; das Verbindungsrohr wurde mit lockerer Glaswolle teilweise gefüllt, um bei der Destillation Sulfolan-Aerosole zurückzuhalten) wurden in 100 ml absol. Sulfolan bei 80°C (Ölbad) 20 g (0.14 mol) Phosphor(V)-oxid und 6.0 g (53.5 mmol) Acetylendicarbonsäure-diamid suspendiert. Unter Wasserstrahlvakuum und kräftigem (!) Rühren steigerte man die Ölbadtemp. auf $110\text{-}120^\circ\text{C}$; in der auf -78°C gekühlten Falle kondensierte Dicyanacetylen (DCA) in farblosen Kristallen; 2.44 g (60%) DCA mit Schmp. 21°C (Lit.107: 59-64%; Schmp. 21°C). DCA hat einen unangenehmen, stechenden Geruch.

10 (4 + 2)-Cycloadditionen der Thioketone

1-Phenyl-1H-2-benzothiopyran-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (57)

1.10 g (5.55 mmol) TBP reagierten mit 940 mg (6.61 mmol) Acetylendicarbon-säure-dimethylester (ADME) unter Argon in 5 ml Chloroform; nach 14 d bei Raumtemp. war die blaue Farbe des Thioketons verschwunden. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wurde das gelbe Öl an einer Kieselgelsäule (Petrolether/Essigester 5:1; R_f 0.39) gereinigt. Umkristallisation aus Methanol führte zu 1.79 g (95%) 57 in farblosen Kristallen mit Schmp. 91-92°C (Lit.34: 91-92°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.65, 3.86 (2s, 2 OCH_3), 5.14 (s, 1-H), 6.80-7.55 (m, 4 arom. H), 7.16 (s, C_6H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 167.8 (s, 3- CO_2CH_3), 164.1 (s, 4- CO_2CH_3); 139.3 (s), 136.3 (s), 132.1 (s), 131.0 (d), 130.3 (s), 128.6 (d), 128.2 (d), 128.0 (d), 127.9 (d), 127.4 (d), 126.5 (d), 125.8 (s) (10 arom. und 2 olefin. C); 52.8, 52.7 (2q, 2 OCH_3); 46.8 (d, C-1).

1-Phenyl-1H-2-benzothiopyran-3,4-dicarbonitril (63)

Unter Argon und Kühlung auf +20°C wurden 1.46 g (7.36 mmol) TBP in 5 ml Chloroform der Lösung von 565 mg (7.43 mmol) Dicyanacetylen (DCA) in 1 ml Chloroform in 20 min zugetropft. Nach weiteren 12 h bei Raumtemp. wurde die anfänglich blaue und nunmehr tiefrote Reaktionsmischung eingedampft. Nach Zuwaage von 582 mg (3.47 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan wurde in CDCl_3 aufgenommen und der $^1\text{H-NMR}$ -Standardanalyse unterworfen. Diese gründet sich auf das s bei δ 5.39 (1-H) und ergab 5.96 mmol (81%) 63. Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigester 74:26; R_f 0.64) und anschließende Um-

kristallisation aus Methanol ergaben 1.41 g (70%) 75 in hellgelben Kristallen mit Schmp. 121-122°C.

(039) 3.731 mg Substanz, 1.220 mg H₂O, 10.168 mg CO₂;
3.876 mg Substanz, 0.368 mg N₂ bei 26°C/723 Torr;
8.190 mg Substanz, 5.990 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₁₇H₁₀N₂S Ber. C 74.43 H 3.67 N 10.21 S 11.69
(274.35) Gef. C 74.37 H 3.66 N 10.31 S 11.72

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.39 (s, 1-H), 6.88-7.88 (m, 9 arom. H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.4 (s), 133.2 (d), 129.5 (s), 129.0 (s), 128.9 (d),
128.7 (d), 128.2 (d), 128.1 (d), 127.8 (d), 127.1 (d) (10
aromat. C); 119.4, 119.2 (2s, 2 Olefin-C); 114.0, 113.5
(2s, 2 CN), 47.2 (d, C-1).

MS (70 eV/80-90°C): m/z = 274 (M⁺, 100%), 241 (M⁺-SH, 8%), 204 (10%), 187
(M⁺-C₆H₅, 55%), 77 (C₆H₅⁺, 3%).

7,8,9,10,11,12-Hexahydro-5-phenyl-5H-cycloocta(c)(2)benzothiopyran (66)

1.02 g (5.14 mmol) TBP und 1.53 g (14.1 mmol) Cyclooctin wurden unter Argon in 2 ml Chloroform 10 min bis zum Verschwinden der blauen Farbe unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40°C/0.1 Torr vom Lösungsmittel und überschüssigem Cyclooctin befreit. Säulenchromatographie (Petrolether/Essigester 7:3; R_f 0.84) ergab nach Einrotieren und Umkristallisation aus Pentan 1.53 g (97%) 66 in feinen, farblosen Nadeln mit Schmp. 66.5°C.

(036) 3.452 mg Substanz, 2.300 mg H₂O, 10.390 mg CO₂;
7.810 mg Substanz, 5.100 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₂₁H₂₂S Ber. C 82.30 H 7.24 S 10.46
(306.46) Gef. C 82.14 H 7.46 S 10.47

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.71–2.95 (m, 6 CH_2), 4.94 (s, 5-H), 6.67–7.55 (m, 4 arom. H), 7.10 (s, C_6H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 141.6, 135.2, 132.1, 130.9, 130.0 (5s, 2 Olefin- und 3 arom. C); 128.2, 127.8, 127.4, 127.2, 127.0, 126.8, 123.6 (7d, 7 arom. CH); 46.9 (d, 5-C), 34.1, 29.9, 29.7, 26.7, 26.2, 25.3, (6t, 6 CH_2).

MS (70 eV/70°C): m/z = 306 (M^+ , 100%), 229 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 8%), 251 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$, 8%), 91 (C_7H_7^+ , 11%).

7,8,9,10,11,12,12a,12b-Octahydro-5-phenyl-6aH-cycloocta(c)(2)benzothiopyran (68)

1.06 g (5.35 mmol) Thiobenzophenon und 751 mg (6.81 mmol) (E)-Cycloocten reagierten unter Argon in 3 ml abs. Benzol 15 h bei Raumtemperatur. Die Farbe wechselte von blau nach gelbgrün; es wurde bei Raumtemp. einrotiert und das verbleibende Öl säulenchromatographisch aus Pentan (R_f 0.85) gereinigt: 1.43 g (87%) 68 als hellgelbes, bei Raumtemp. unbeständiges Öl.

(113) 3.893 mg Substanz, 2.750 mg H_2O , 11.483 mg CO_2 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{S}$ (308.48) Ber. C 81.76 H 7.84 Gef. C 80.50 H 7.90

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.50–2.80 (m, 6 CH_2 , 6a-H und 12a-H), 3.05–3.30 (m, 12b-H, $^3J_{12a,12b}$ = 4.4 Hz), 5.70–6.35 (m, 2 olefin.-H), 6.56 (d, 4-H, $J_{3,4}$ = 9.0 Hz), 7.19–7.55 (m, 5 Phenyl- und 1 Olefin-H). Doppelresonanz-Versuch s. 2.2.2.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 138.7, 137.0, 136.1 (3s, C-4a,5 und Phenyl-C); 133.3, 130.2, 127.9, 127.3, 124.0, 123.8, 121.6 (7d, 4 Olefin-CH und 3 Phenyl-CH); 52.7, 47.7, 45.7 (3d, C-6a, C-12a und C-12b); 33.9, 30.6, 27.3, 27.1, 24.6, 23.8 (6t, 6 CH_2).

6-Chlor-1-(4-chlorphenyl)-1H-2-benzothiopyran-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (65)

2.04 g (7.64 mmol) 4,4'-Dichlorthiobenzophenon und 9.50 g (66.8 mmol) ADME wurden unter Argon in 10 ml abs. Benzol gelöst und 4 d bei Raumtemperatur im diffusen Tageslicht aufbewahrt; hierbei änderte sich die Farbe von blau über gelb nach grün und ein Feststoff schied sich ab. Es wurde mit 5 ml Chloroform verdünnt, filtriert und bis 40°C/0.1 Torr vom Lösungsmittel und überschüssigem ADME befreit. Nach Zuwiegen von 399 mg (2.38 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan gründete sich die ^1H -NMR-Standardanalyse auf das s bei δ 5.11 (1-H): 5.79 mmol (76%) 65. Säulenchromatographie mit Petrolether/Essigester 10:1 (R_f 0.36) und Umkristallisation aus Methanol führten zu 2.19 g (70%) farblosen Nadeln mit Schmp. 122-123°C.

(H-8) 5.452 mg Substanz, 1.690 mg H_2O , 11.185 mg CO_2 ;
7.617 mg Substanz, 3.720 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}$ Ber. C 55.76 H 3.45 S 7.83

(409.29) Gef. C 55.99 H 3.47 S 7.83

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 3.76, 3.90 (2s, 2 OCH_3), 5.11 (s, 1-H), 6.86-7.45 (m, 7 arom. H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 167.1, 163.8 (2s, 3- und 4- CO_2CH_3); 137.5, 134.8, 134.1, 133.9, 131.7, 129.8, 127.5 (7s, 5 arom. C und 2 Olefin-C); 130.8, 129.3, 128.8, 128.7, 126.4 (5d, 5 arom. CH), 53.0 (q, 2 OCH_3), 45.5 (d, C-1).

MS (70 eV/110-120°C): m/z = 408 (M^+ , 100%), 377 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 22%), 373 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 25%), 349 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$, 12%), 297 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, 88%).

6-Chlor-1-(4-chlorphenyl)-1H-2-benzothiopyran-3,4-dicarbonitril (64)

919 mg (12.1 mmol) DCA in 2.5 ml Chloroform und 3.07 g (11.5 mmol) 4,4'-Di-

chlorthiobenzophenon in 20 ml Chloroform wurden, wie für 57 beschrieben, umgesetzt. Säulenchromatographie aus Petrolether/Essigester 4:1 (R_f 0.64). Zur Reinigung wurde in wenig THF gelöst und bis zur leichten Trübung mit Pentan versetzt; bei -20°C kamen 3.39 g (86%) 64 in hellgelben Kristallen mit Schmp. $173-174^\circ\text{C}$.

(041) 3.978 mg Substanz, 0.800 mg H_2O , 8.708 mg CO_2 ;
3.107 mg Substanz, 0.235 mg N_2 bei $24^\circ\text{C}/723$ Torr;
7.992 mg Substanz, 4.670 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{17}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$ Ber. C 59.48 H 2.35 N 8.16 S 9.34

(343.23) Gef. C 59.74 H 2.25 N 8.27 S 9.37

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.38 (s, 1-H), 6.85-7.79 (m, 7 arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 135.6 (s), 135.4 (s), 135.2 (s), 133.0 (d), 129.4 (s),
129.4 (d), 129.2 (d), 127.5 (s), 127.2 (d) (5 arom. C und
7 arom. CH); 121.0, 118.3 (2s, 2 Olefin-C); 113.5, 113.0
(2s, 2 CN), 46.4 (d, C-1). Das s bei δ 129.4 ist erst im
Off-Resonanz-Spektrum erkennbar, da zwei Phenyl-CH-Dubletts
isochron sind.

MS (70 eV/ 120°C): m/z = 342 (M^+ , 77%), 307 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 90%), 271 (44%), 231
($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, 100%), 136 (10%), 89 (15%).

**2-Chlor-5-(4-chlorphenyl)-7,8,9,10,11,12-hexahydro-5H-cycloocta(c)(2)benzo-
thiopyran (67)**

1.55 g (5.80 mmol) 4,4'-Dichlorthiobenzophenon reagierten mit 942 mg (8.71 mmol) Cyclooctin in 5 ml Chloroform unter Argon; nach 2 min Kochen machte die blaue Farbe des Thioketons einer tiefroten Platz. Chromatographie aus Petrolether/Essigester 4:1 (R_f 0.62) ergab 1.98 g (91%) 67 als farbloses Öl; aus Pentan kamen 1.81 g (83%) farblose Nadeln mit Schmp. 108°C .

(046) 4.200 mg Substanz, 1.970 mg H₂O, 10.362 mg CO₂;

8.113 mg Substanz, 4.340 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₂₁H₂₀Cl₂S Ber. C 67.19 H 5.37 S 8.54

(375.35) Gef. C 67.33 H 5.25 S 8.58

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.75–2.80 (m, 6 CH₂), 4.86 (s, 5-H), 6.82–7.50 (m, 7 aromat. H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 139.8, 136.8, 133.4, 133.0, 132.4 (5s, aromat. C);
129.7, 129.2 (2s, C-6a und C-12a); 129.4, 128.6, 128.0,
126.7, 123.8 (5d, 5 aromat. CH); 45.6 (d, C-5), 34.1, 29.8,
29.6, 26.7, 26.1, 25.2 (6t, 6 CH₂).

MS (70 eV/70°C): m/z = 374 (M⁺, 33%), 339 (M⁺– Cl, 10%), 263 (M⁺– C₆H₄Cl, 38%), 43 (C₃H₇⁺, 100%).

2-Chlor-5-(4-chlorphenyl)-7,8,9,10,11,12,12a,12b-octahydro-6aH-cycloocta(c)-(2)benzothiopyran (70)

2.29 g (8.57 mmol) 4,4'-Dichlorthiobenzophenon und 1.51 g (13.7 mmol) (E)-Cycloocten in 5 ml Chloroform reagierten unter Argon 12 h bei Raumtemp.; Farbumschlag von blau nach gelbgrün. Nach Einrotieren und Chromatographie aus Petrolether/Essigester 10:0.2 (R_f 0.85) erhielt man 1.56 g (48%) 70 als hellgelbes, bei Raumtemp. unbeständiges Öl; keine korrekte CH-Analyse.

(049) 3.322 mg Substanz, 1.750 mg H₂O, 7.866 mg CO₂.

C₂₁H₂₂Cl₂S (377.38) Ber. C 66.84 H 5.88 Gef. C 64.62 H 5.89

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.50–2.83 (m, 6 CH₂, 6a-H und 12a-H), 3.20 (t, 12b-H, ³J_{12a,12b} = 4.4 Hz), 5.70–5.93 (m, 3-H), 6.08–6.18 (fernaufgespaltenes d, 1-H), 6.53 (d, 4-H, ³J_{3,4} = 10.0 Hz), 7.19–7.45 (AA'BB', C₆H₄); Abb.2.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 138.7, 136.6, 134.1, 132.4, 128.6 (5s, 3 olefin. und

2 arom. C); 131.5, 128.6, 128.2, 125.6, 123.7 (5d, 3 olefin. und 2 arom. CH); 53.3, 49.1, 46.0 (3d, C-6a, 12a und C-12b); 33.8, 30.8, 27.2, 27.0, 24.4, 23.5 (6t, 6 CH₂); s 128.6 ist erst im Off-Resonanz-Spektrum erkennbar.

11 Thiobenzophenon und Tetracyanethylen

3.60 g (18.2 mmol) Thiobenzophenon und 1.10 g (8.59 mmol) TCNE wurden in 15 ml abs. Benzol 3 h unter Argon im Dunkeln rückflußgekocht. Der auf Raumtemp. gekühlte rote Kristallbrei wurde mit 50 ml CCl₄ verdünnt; man saugte den gelbbraunen Feststoff ab, wusch mit CCl₄, dampfte die Mutterlauge ein und reinigte den roten Rückstand säulenchromatographisch mit Methylenchlorid als Eluens. Das rote Harz kristallisierte aus THF/Pentan (1:1): 1.10 g (24%) rotes 3,6-Bis(N-diphenylmethylenamino)-1,2-dithiin-3,4-dicarbonitril (77). Als Filtrerrückstand wurden 1.70 g (40%) gelbes 2,5-Bis(N-diphenylmethylenamino)-thiophen-3,4-dicarbonitril (75) erhalten.

Bei Wiederholung wurden unter Lichtabschluß 1.16 g (9.06 mmol) TCNE in 6.0 ml siedendem abs. Benzol vorgelegt und 3.12 g (15.73 mmol) TBP in 15 ml abs. Benzol in 3 h zugetropft. Nach weiterem 3-stdg. Kochen wurde wie oben aufgearbeitet: 2.00 g (47%) 75 und 1.20 g (27%) 77, bezogen auf eingesetztes TCNE.

Das sublimierte, gelbe Thiophen-Derivat 75 schmilzt bei 304-305°C (Lit.39: 304-305°C). Die rubinroten Kristalle des Dithiins 77 färben sich oberhalb 145°C bräunlich; bis 190°C tritt Farbaufhellung ein, ab 190°C leichtes Sintern, bei 204°C zähflüssige Schmelze, die wieder erstarrt und oberhalb 290°C dünnflüssig wird. In die kälteren Zonen der Schmelzpunktkapillare sublimiert Schwefel.

Analyse und Spektren von 77:

(001/c) 4.355 mg Substanz, 1.610 mg H₂O, 11.655 mg CO₂;
 3.200 mg Substanz, 0.320 mg N₂ bei 25°C/716 Torr;
 2.809 mg Substanz, 2.150 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.
 Molmasse 510 (dampfdruck-osmometrisch, Benzol, 37°C)

C₃₂H₂₀N₄S₂ Ber. C 73.25 H 3.84 N 10.68 S 12.22

(524.65) Gef. C 73.04 H 4.14 N 10.79 S 12.27

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 172.7 (s, C-3 und C-6), 156.7 (s, 2 N=C(C₆H₅)₂), 136.6 (s, Phenyl-C); 132.2, 129.7, 128.7 (3d, 3 Phenyl-CH), 114.5 (s, 2 CN), 101.0 (s, C-4 und C-5).

IR (KBr): ν = 2216 (CN); 1607 schw, 1589 m, 1556 st (aromat. Ring-schwingungen und C=N), Signale fallender Stärke bei 1321 st, 693 st, 700, 1447, 992, 1146, 1225, 789 cm⁻¹.

MS (20 eV/160°C): m/z = 524 (M⁺, 18%), 492 (M⁺ - S, 25%), 456 (18%), 256 (60%), 224 (42%), 192 (C₁₄H₁₀N⁺, 97%), 160 (72%), 128 (47%), 126 (35%), 64 (S₂⁺, 100%).

Kristalldaten der Röntgenstrukturanalyse von 77

a = 11.612 (2), b = 16.884 (5), c = 13.970 (3) Å
 α = 90°, β = 90.598 (16)°, γ = 90°
 V = 2738.6 (11) Å³
 z = 4, ρ_{röntg.} = 1.273 g/cm³, P2₁/n (monoklin).

Die Analyse und die Spektren von 75 wurden von MORAN³⁹⁾ übernommen:

(M-2) 3.976 mg Substanz, 1.440 mg H₂O, 11.412 mg CO₂;
 3.130 mg Substanz, 0.318 mg N₂ bei 24°C/726 Torr;
 9.050 mg Substanz, 3.460 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₃₂H₂₀N₄S Ber. C 78.02 H 4.09 N 11.38 S 6.51

(492.58) Gef. C 78.33 H 4.05 N 11.15 S 6.13

^{13}C -NMR (D_5)Pyridin, 90°C): $\delta = 169.1$ (s, C-2 und C-5), 155.8 (s, 2 $\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 131.1, 129.0 (Phenyl-C und -CH), 112.8 (s, 2 CN), 106.2 (s, C-3 und C-4).

IR (KBr): $\nu = 2228$ st (CN); 1603, 1585 schw, 1563 st (aromat. Ring-schwingungen und C=N); 1448, 1318, 1296 st; 703, 691 st, 784, 759 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

MS (70 eV/170–180°C): $m/z = 492$ (M^+ , 100%), 312 (20%), 246 (20%), 165 (70%), 121 (20%).

524 mg (1.0 mmol) 3,6-Bis(N-diphenylmethylenamino)-1,2-dithiin-3,4-dicarbonitril (77) und 289 mg (1.10 mmol) Triphenylphosphin in 3 ml Chloroform reagierten 4 h bei Raumtemperatur. Die Farbe der Lösung wechselte von rot nach gelb; durch Zusatz von 10 ml CCl_4 kristallisierten 438 mg (89%) Thiophen 75 mit Schmp. $301\text{--}305^\circ\text{C}$.

11.1 Kinetik des Eigenzerfalls von 3,6-Bis(N-diphenylmethylenamino)-1,2-dithiin-3,4-dicarbonitril (77)

Tab.12. Extinktionswerte von 2.34 mM 77 in Benzonitril bei $100 \pm 0.5^\circ\text{C}$

t (min)	E^t	$\ln \frac{E^0(\epsilon_A - \epsilon_C)}{\epsilon_A E^t - \epsilon_C E^0}$	t (min)	E^t	$\ln \frac{E^0(\epsilon_A - \epsilon_C)}{\epsilon_A E^t - \epsilon_C E^0}$
0	1.020	0	3034	0.346	1.142
448	0.900	0.129	3358	0.304	1.285
1338	0.662	0.449	3739	0.264	1.442
1882	0.547	0.650	4340	0.213	1.688
2353	0.455	0.846	4572	0.192	1.810
2782	0.386	1.023	4766	0.178	1.900
			∞	0.030	

Die Messungen wurden durch UV-spektroskopische Bestimmung der Konzentration von 77 mit dem Gerät Perkin-Elmer Lambda 3 vorgenommen und mit Gl. (5) bzw. (9) von S. 26 ausgewertet. Die ϵ -Werte von 77 und 75 bei der Meßwellenlänge 550.(570) nm wurden ebenfalls dort angegeben.

Die Messung des Eigenzerfalls in entgastem Benzonitril erfolgte in einem mit CARO'scher Säure gereinigtem Meßkolben unter Argon bei Lichtabschluß. Der auf $100 \pm 0.5^\circ\text{C}$ thermostatisierten Lösung wurden Proben entnommen, deren Extinktion bei Raumtemp. gemessen wurde. E^∞ wurde nach 84 h bestimmt (Tab.12).

11.2 Entschwefelung von 77 mit Triethylphosphit und Triphenylphosphin

Die Thermostatisierung der Probe erfolgte im Küvettenraum des Spektrometers bei $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Bei schnellen Reaktionen wurde die Abnahme der Extinktion automatisch mit zeitlich konstantem Papiervorschub registriert. Die Auswertung nach pseudoerster Ordnung erfolgte mit Gl. (5) bzw. (9), Division durch die mittleren Phosphit-Konzentration ergab k_2 .

2.17 mg (4.14 μmol) 77 wurden in einer 5 cm Küvette eingewogen und in 15.0 ml auf 23°C thermostatisierten 5.67 mM Triethylphosphits in Methylenchlorid (47.14 mg in 50 ml) unter Schütteln gelöst. Nach 15 min wurde der Zeit-Nullpunkt definiert und die Abnahme der Extinktion der Lösung registriert.

$E^\infty = 0.057$ entspricht $\epsilon_C = 41$ (550 nm) des Produkts; für reines 75 wurde $\epsilon = 45$ gemessen. Auswertung erfolgte nach Gl. (9) mit $\epsilon_A = 4400$ (77) und $\epsilon_C = 41$ (75). Die Ausgleichsgeraden ergab $k_{1\psi} = 1.81 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, woraus mit der mittleren Triethylphosphit-Konzentration $\bar{B} = 5.53 \text{ mM}$ für die Konstante $k_2 = 0.327 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ resultierte (Tab.13).

Tab.13. Extinktionswerte von 77 (0.277 mM) mit Triethylphosphit (5.67 mM) in Methylenchlorid bei $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$

t (min)	E^t	$\ln \frac{E^0(\epsilon_A - \epsilon_C)}{\epsilon_A E^t - \epsilon_C E^0}$	t (min)	E^t	$\ln \frac{E^0(\epsilon_A - \epsilon_C)}{\epsilon_A E^t - \epsilon_C E^0}$
0	1.060	0	10	0.394	1.091
1	0.959	0.106	11	0.356	1.210
2	0.861	0.221	12	0.326	1.316
3	0.779	0.329	13	0.300	1.418
4	0.705	0.437	14	0.273	1.535
5	0.635	0.551	15	0.254	1.628
6	0.578	0.655	16	0.232	1.746
7	0.522	0.769	17	0.213	1.861
8	0.475	0.875	18	0.196	1.976
9	0.433	0.981	8 h	0.057	

Tab.14. Extinktionswerte von 77 (0.378 mM) mit Triethylphosphit (8.35 mM) in Methylenchlorid bei $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$

t (min)	E^t	$\ln \frac{E^0(\epsilon_A - \epsilon_C)}{\epsilon_A E^t - \epsilon_C E^0}$	t (min)	E^t	$\ln \frac{E^0(\epsilon_A - \epsilon_C)}{\epsilon_A E^t - \epsilon_C E^0}$
0	0.910	0	9	0.200	1.576
1	0.765	0.177	10	0.172	1.741
2	0.654	0.335	11	0.141	1.914
3	0.545	0.514	12	0.125	2.096
4	0.456	0.708	13	0.109	2.254
5	0.385	0.883	14	0.093	2.440
6	0.325	1.060	15	0.081	2.607
7	0.275	1.236	16	0.071	2.771
8	0.233	1.412	17	0.062	2.947
			8 h	0.015	

Zweite Messung: 0.595 mg (1.13 μmol) 77 wurden in einer 1 cm Kuvette eingewogen und in 3.0 ml auf 23°C thermostatisiertem, 8.35 mM Triethylphosphit in Methylenchlorid (13.87 mg in 10 ml) gelöst. Nach 3 min wurde der Zeit-Nullpunkt definiert (Tab.14).

Aus $k_{1\psi} = 2.89 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ergab sich mit der hier etwas höheren mittleren Triethylphosphit-Konzentration $\bar{B} = 8.16 \text{ mM}$ $k_2 = 0.354 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Abb.8).

Tab.15. Extinktionswerte von 77 (0.404 mM) mit Triphenylphosphin (8.088 mM) in Methylenchlorid bei $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$

t (min)	E^t	$\ln \frac{E^0}{E^t}$	t (min)	E^t	$\ln \frac{E^0}{E^t}$
0	0.990	0	33.58	0.621	0.466
0.5	0.965	0.026	37.58	0.592	0.514
1.0	0.955	0.036	41.58	0.564	0.563
1.5	0.930	0.063	45.58	0.540	0.606
2.0	0.917	0.077	49.58	0.515	0.654
2.5	0.907	0.088	53.58	0.491	0.701
3.0	0.899	0.096	57.58	0.470	0.745
3.5	0.893	0.103	63.25	0.440	0.811
4.0	0.886	0.111	68.25	0.417	0.860
4.5	0.880	0.118	73.25	0.393	0.924
5.0	0.875	0.123	78.25	0.372	0.979
5.5	0.870	0.129	83.25	0.351	1.037
9.58	0.828	0.179	88.25	0.332	1.093
11.58	0.808	0.203	93.25	0.312	1.155
13.58	0.789	0.227	103.25	0.280	1.263
17.58	0.751	0.276	113.25	0.251	1.372
21.58	0.716	0.324	120.25	0.231	1.455
25.58	0.683	0.371	140.25	0.185	1.677
29.58	0.651	0.419	160.25	0.150	1.887
			E^∞	0.004	

Die Auswertung der Entschwefelung von 77 mit Triphenylphosphin in Methylenchlorid bei 23°C nach Gl. (5) ergab einen anfänglich gekrümmten Kurvenverlauf (Abb.7); der nach 24 h bestimmte E^∞ -Wert von 0.004 (Tab.15) ist vernachlässigbar.

1.00 ml einer 1.21 mM Lösung von 77 in Methylenchlorid (6.359 mg in 10 ml) wurden in der 1 cm Küvette mit 2.00 ml einer 12.1 mM Triphenylphosphin in Methylenchlorid (31.82 mg in 10 ml) vereinigt; beide Lösungen waren auf 23°C vorthermostatisiert. Nach 1.5 min wurde der Zeit-Nullpunkt definiert und die Abnahme der Extinktion registriert.

Wählte man den Meßpunkt nach 13.6 min als neuen Nullpunkt, ergab die Gerade $k_{1\psi} = 1.87 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und nach Division durch die mittlere Triphenylphosphin-Konzentration $\bar{B} = 7.886 \text{ mM}$ ergab sich $k_2 = 2.38 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

12 Trithiolane

12.1 Darstellung

3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolan (84)

a) Durch die Lösung von 18.4 g (92.8 mmol) TBP und 7.59 g (30.7 mmol) Tetrachlor-o-chinon in 120 ml abs. Ether wurde 5 min Stickstoff geleitet; anschließend bewahrte man unter Lichtabschluß bei +2°C auf. Bereits nach 24 h begann das Trithiolan 84 in großen, klaren, leicht bläulichen Spießen auszukristallisieren. Nach 28 d wurde das Trithiolan abfiltriert, bei Raumtemp. in wenig THF gelöst, mit dem 3-fachen Volumen Pentan verdünnt und bei -20°C kristallisiert: 9.72 g (73%) farbloses, feinkristallines Trithiolan 84 mit Schmp. 128°C u.Z. (Lit.48: 129°C u.Z.) unter Blaufärbung.

b) Unter Argon wurden 4.76 g (24.01 mmol) TBP und 2.12 g (9.98 mmol) 2,2-Diphenylthiiran (30) in 40 ml Pentan gelöst und unter Lichtabschluß 14 d

aufbewahrt. Bereits nach 24 h begann das Trithiolan 84 in klaren, leicht bläulichen Quadern auszukristallisieren. Nach 14 d wurde 12 h auf -20°C gekühlt und von 3.94 g (92%) grobkristallinem, hellblauem Trithiolan 84 mit Schmp. $124.5-125^{\circ}\text{C}$ u.Z. abgesaugt; Umkristallisation wie oben.

Die Mutterlauge wurde i.Vak. einrotiert und der ^1H -NMR-Standardanalyse (1,1,1,2-Tetrachlorethan als Standard) unterworfen. In CDCl_3 als Lösungsmittel gründet sich diese auf das 2H-s bei δ 5.41 von 1,1-Diphenylethylen und auf das 2H-s bei δ 3.11 von 2,2-Diphenylthiiran: 9.18 mmol (92%) 1,1-Diphenylethylen und 299 μmol (3%) 2,2-Diphenylthiiran als Edukt gefunden.

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 142.3 (s, Phenyl-C), 129.0, 127.9, 127.7 (3d, Phenyl-CH), 92.6 (s, C-3 und C-5).

3,3,5,5-Tetra(4-chlorphenyl)-1,2,4-trithiolan (104)

a) Wie oben reagierten 5.14 g (19.2 mmol) 4,4'-Dichlorthiobenzophenon und 1.57 (6.39 mmol) Tetrachlor-o-chinon in 120 ml abs. Ether 28 d bei $+2^{\circ}\text{C}$. Isolierung und Umkristallisation führten zu 1.18 g (33%) Trithiolan 104 mit Schmp. $130-131^{\circ}\text{C}$ u.Z. unter Blaufärbung.

b) Der analoge Ansatz mit 15.2 g (56.9 mmol) 4,4'-Dichlorthiobenzophenon und 6.04 g (28.4 mmol) 2,2-Diphenylthiiran in Chloroform ergab nach 10 d 104 als blaues Öl. Aus Pentan kristallisierte das Trithiolan mit Schmp. $125-127^{\circ}\text{C}$; nochmalige Umkristallisation führte zu 10.8 g (67%) 104 in feinen, farblosen Nadeln mit Schmp. $130-131^{\circ}\text{C}$ u.Z..

(H-5) 4.046 mg Substanz, 0.970 mg H_2O , 8.122 mg CO_2 ;
 8.804 mg Substanz, 9.320 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{S}_3$	Ber.	C	55.13	H	2.85	S	16.98
(566.41)	Gef.	C	54.78	H	2.68	S	16.97

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.15\text{--}7.48$ (AA'BB', 4 C_6H_4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 140.2$ (s, Aryl-C), 134.4 (s, Aryl-CCl), 130.4, 128.5 (2d, Aryl-CH), 91.7 (s, C-3 und C-5).

Dispiro(fluoren-9,3'-(1,2,4)trithiolan-5',9"-fluoren) (105)

Unter Argon und Lichtabschluß wurden 5.00 g (25.5 mmol) Thiofluorenon und 2.71 g (12.8 mmol) 2,2-Diphenylthiiran in 25 ml Chloroform gelöst und 24 h aufbewahrt. Die anfangs grüne und nach 1 h gelbe Lösung wurde einrotiert. Aus Pentan kristallisierte das Trithiolan 105; Umkristallisation wie oben führte zu 2.92 g (54%) beigem 105 mit Schmp. 185–186°C u.Z. (Lit.57: 137–138°C u.Z.) unter Rotfärbung.

(005/a) 4.141 mg Substanz, 1.500 mg H_2O , 11.242 mg CO_2 ;
2.098 mg Substanz, 2.960 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{S}_3$ Ber. C 73.54 H 3.80 S 22.66

(424.61) Gef. C 74.09 H 4.05 S 22.62

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 143.9$, 141.5 (2s, Fluorenyl-C), 128.6, 127.1, 126.4, 119.0 (4d, Fluorenyl-CH), 71.1 (s, C-3 und C-5).

Dispiro(adamantan-2,3'-(1,2,4)trithiolan-5',2"-adamantan) (106)

Unter Argon wurden 212 mg (1.0 mmol) 2,2-Diphenylthiiran und 350 mg (2.10 mmol) Adamantanthion im Einschlußrohr 1 h auf 100°C erhitzt. Die homogene orange Schmelze war nach beendeter Reaktion noch blaßorange. Die $^1\text{H-NMR}$ -Standardanalyse mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan in CDCl_3 gründete sich auf das 2H-s bei δ 5.41 von 1,1-Diphenylethylen und ergab 1.0 mmol (100%). Aus Methanol kristallisierte das Trithiolan 106 mit Schmp. 190–192°C; nochmaliges Umlösen aus Chloroform/Methanol ergab 291 mg (80%) farbloses 106 mit Schmp. 191–192°C (Lit.55: 189–191°C).

(023) 4.264 mg Substanz, 3.040 mg H₂O, 10.277 mg CO₂;
5.617 mg Substanz, 9.260 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₂₀H₂₈S₃ Ber. C 65.88 H 7.74 S 26.38

(364.62) Gef. C 65.77 H 7.98 S 26.43

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 90.3 (s, C-3' und C-5'), 39.4 (d), 38.0 (t), 37.3 (t),
36.7 (t), 27.0 (d), 26.6 (d).

MS (70 eV/100°C): m/z = 364 (M⁺, 30%), 300 (C₂₀H₂₈S⁺, 8%), 198 (C₁₀H₁₄S₂⁺,
100%), 166 (C₁₀H₁₄S⁺, 65%).

Reaktion in ungereinigtem Chloroform: Unter Argon und Lichtabschluß reagier-
ten 297.9 mg (1.79 mmol) Adamantanthion, 139.4 mg (657 µmol) 2,2-Diphenyl-
thiiran und 111.0 mg (661 µmol) 1,1,1,2-Tetrachlorethan in 2.0 ml CDCl₃ im
Einschlußrohr 12 h bei 80°C. Die ¹H-NMR-Analyse gründet sich auf das 2H-s
von 4',4'-Diphenylspiro(adamantan-2,2'-(1,3)dithiolan) (33) bei δ 3.91 und
auf das 2H-s von 1,1-Diphenylethylen bei δ 5.41: 611 µmol (93%) 33 (Schmp.
125.5–126°C; Lit.14b: 126–128°C) und 46 µmol (7%) 1,1-Diphenylethylen waren
entstanden; 144.5 mg (290 µmol; 74%) trimeres Adamantanthion in schönen
farblosen Nadeln mit Schmp. 351–352°C u.Z. (Lit.58: 345°C u.Z.) wurden abge-
nutscht. Geringe Mengen des Trithiolans 106 wurden dünnschichtchromatogra-
phisch nachgewiesen; H₂S-Geruch.

Reaktion in abs. Benzol: Wie oben reagierten 285.3 mg (1.72 mmol) Adamantan-
thion und 133.9 mg (631 µmol) 2,2-Diphenylthiiran in 2.0 ml abs. Benzol 22 h
bei 80°C. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 99.9 mg (595 µmol) Tetra-
chlorethan zugewogen. Die ¹H-NMR-Standardanalyse in CDCl₃ ergab 555 µmol
(88%) 1,1-Diphenylethylen und 82 µmol (13%) nicht umgesetztes Thiiran. Durch
Zusatz von Methanol kristallisierten 163.4 mg (81%) Trithiolan 106 mit
Schmp. 191–192°C; trimeres Adamantanthion und H₂S waren nicht nachweisbar.

Reaktion in abs. Benzol unter Zusatz von Trifluoressigsäure: Wie oben reagierten 361.4 mg (2.17 mmol) Adamanthanthion, 130.2 mg (613 μ mol) 2,2-Diphenylthiiran und 7.41 mg (65 μ mol) Trifluoressigsäure in 2.0 ml abs. Benzol 22 h bei 80°C. Die ^1H -NMR-Standardanalyse mit 100.0 mg (596 μ mol) 1,1,1,2-Tetrachlorethan in CDCl_3 ergab 364 μ mol (66%) Diphenylethylen, 61 μ mol (10%) nicht umgesetztes Thiiran, 160 μ mol (29%) 33 (bezogen auf verbrauchtes Thiiran) und 212 mg (58%) trimeres Adamantanthion.

12.2 Reaktionen des 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolans mit Dipolarophilen

Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Unter Argon wurden 428 mg (1.00 mmol) 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolan (84) und 315 mg (2.22 mmol) ADME 24 h in 2.0 ml Chloroform unter Rückfluß gekocht; nach 10 min färbte sich die Lösung durch entstehendes TBP blau. Chloroform wurde aus der hellgrünen Lösung abrotiert. PDC mit Petrolether/Essigester 5:1 als Eluens führte zu 221 mg (59%) 3,3-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (112) (R_f 0.52) und zu 319 mg (94%) 1-Phenyl-1H-2-benzothiopyran-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (57) (R_f 0.39). Umkristallisation von 57 aus Methanol ergab farblose Nadeln mit Schmp. 91-92°C (Lit.34: 91-92°C); 112 kam aus Hexan in klaren, hellgelben Kristallen mit Schmp. 104°C.

Analyse und Spektren des Cycloaddukts 112

(028) 3.913 mg Substanz, 1.520 mg H_2O , 8.798 mg CO_2 ;
3.294 mg Substanz, 3.550 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$	Ber.	C	61.27	H	4.33	S	17.22
(372.46)	Gef.	C	61.36	H	4.35	S	17.28

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.41, 3.78 (2s, 2 OCH_3), 7.10–7.65 (m, 10 arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 164.3, 161.1 (2s, 4- und 5- CO_2CH_3); 141.1, 139.5 (2s, C-4 und C-5), 139.7 (s, Phenyl-C), 129.2, 128.2, 127.8 (3d, Phenyl-CH), 80.2 (s, C-3), 53.2, 52.3 (2q, 2 OCH_3).

UV (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 392 nm (3.005).

MS (70 eV/80–90°C): m/z = 372 (M^+ , 11%), 308 ($\text{M}^+ - \text{S}_2$, 100%), 295 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 8%), 276 ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3^+$, 88%), 232 (15%), 221 (18%), 219 (22%), 218 (21%), 205 (42%), 189 (54%), 59 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$, 11%).

$^1\text{H-NMR}$ -Standardanalyse. Unter Argon reagierten 221 mg (516 μmol) Trithiolan 84 und 289 mg (2.03 mmol) ADME ohne Lösungsmittel in 4 h bei 60°C. Die noch thiobenzophenon-haltige Lösung wurde bei 40°C (Bad)/0.01 Torr vom überschüssigen ADME befreit, 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Standard zugewogen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (CDCl_3 , 80 MHz) analysiert: 350.6 μmol (68%) 57 (s 1-H, δ 5.14) und 427.9 μmol (83%) 112 (s, CH_3 , 3.41).

Reduktion des 3,3-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-4,5-dicarbonsäure-dimethylesters (112) mit RANEY-Nickel

Unter Wasserstoff wurden 1.30 g (3.49 mmol) 112 und ca. 15 g RANEY-Nickel, nach MOZINGO¹⁰⁵⁾ frisch bereitet, in 100 ml abs. Benzol 24 h rückflußgekocht. Das RANEY-Nickel wurde vorsichtig abgesaugt und 3-mal mit 50 ml heißem Benzol gewaschen. Abrotieren des Lösungsmittels führte zu farblosem Öl; PDC aus Petrolether/Essigester (3:1) ergab als 2. Fraktion (R_f 0.52) 822 mg (75%) 2-Benzhydryl-bernsteinsäure-dimethylester (123); aus Hexan 667 mg (61%) farblose Kristalle mit Schmp. 105–106°C.

(033) 4.356 mg Substanz, 2.430 mg H_2O , 11.630 mg CO_2 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (312.35) Ber. C 73.06 H 6.45 Gef. C 72.86 H 6.24

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.21–2.87 (m, 3- H_2), 3.34, 3.54 (2s, 2 OCH_3), 3.58–3.86 (m, 2-H), 4.05 (d, Benzhydryl-H), 6.99–7.33 (m, 10 arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 174.4, 171.9, (2s, 2 CO_2CH_3); 141.6, 141.1 (2s, Phenyl-C); 128.9, 128.4, 128.1, 127.8, 126.9, 126.7 (6d, Phenyl-CH), 54.3 (d, Benzhydryl-CH); 51.7, 51.6 (2q, 2 OCH_3), 46.5 (d, C-2), 35.9 (t, C-3).

MS (70 eV/60–70°C): m/z = 312 (M^+ , 23%), 252 ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2^+$, 39%), 239 ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2^+$, 12%), 221 (15%), 207 (15%), 193 (20%), 167 ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}^+$, 100%), 152 (16%), 115 (16%).

Unabhängige Synthese des 2-Benzhydryl-bersteinsäure-dimethylesters (123)

2-Carboxymethyl-3,3-diphenyl-vinylelessigsäure (122): 12.0 g (65.9 mmol) Benzophenon und 6.4 g (267 mmol) vom Mineralöl befreites Natriumhydrid wurden in 80 ml abs. Ether gerührt; 29.2 g (0.20 mol) Bernsteinsäure-dimethylester in 60 ml abs. Ether tropfte man in 2.5 h zu, wobei man durch Kühlung auf +2°C hielt. Die Wasserstoffentwicklung war nach weiterem 12 stdg. Rühren bei 20°C beendet. Nach Verdünnen mit 100 ml Benzol wurde mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Halbester in 5-proz. NaHCO_3 -Lösung eingeschüttelt und durch Ansäuern mit Salzsäure freigesetzt. Der abfiltrierte Feststoff wurde in Chloroform gelöst, über MgSO_4 getrocknet und einrotiert. Aus Methanol kamen 7.30 g (37%) farblose Kristalle mit Schmp. 126–127°C (Lit.61: Schmp. 129–130°C).

(055) 4.151 mg Substanz, 1.950 mg H_2O , 11.085 mg CO_2 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (296.33) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 72.88 H 5.26

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.46 (s, OCH_3), 3.50 (s, CH_2), 6.95–7.45 (m, 10 arom. H), 10.14 (breites s, CO_2H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 177.5$ (s, CO_2CH_3), 169.7 (s, CO_2H), 152.7 (s, $\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 141.7 , 140.3 (2s, 2 Phenyl-C); 129.0 , 128.5 , 128.4 , 127.9 (4d, 6 Phenyl-CH), 123.9 (s, $\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 51.7 (q, OCH_3), 38.0 (t, CH_2).

MS (70 eV/100°C): $m/z = 296$ (M^+ , 1%), 252 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$, 66%), 192 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2^+$, 59%), 115 (C_9H_7^+ , 22%), 91 (C_7H_7^+ , 22%), 57 (30%), 43 (COCH_3^+ , 100%).

2-Diphenylmethyl-bernsteinsäure-dimethylester (123): 2.96 g (10.0 mmol) 122 wurden in 70 ml Methanol mit 540 mg (5-proz. Palladium-Kohle) unter Wasserstoff bei Raumtemp. geschüttelt; nach 16 h waren 235 ml (250 ml berechnet) H_2 aufgenommen. Es wurde vom Katalysator und Lösungsmittel befreit, in 20 ml abs. THF gelöst und bis zur bleibenden Gelbfärbung mit etherischem Diazomethan versetzt. Nach Einrotieren wurde aus Hexan umkristallisiert: 2.53 g (81%) 2-Diphenylmethyl-bernsteinsäure-dimethylester in farblosen, klaren Kristallen mit Schmp. $105\text{--}106^\circ\text{C}$, im Misch-Schmp. mit dem Reduktionsprodukt aus 112 keine Depression.

Dicyanacetylen

Unter Argon wurden 3.27 g (7.63 mmol) 84 und 1.17 g (15.4 mmol) DCA in 10 ml Chloroform 4 h unter Rückfluß gekocht. Säulenchromatographie der eingedampften, hellroten Lösung mit Petrolether/Essigester 75:25 ergaben 1.77 g (76%) 3,3-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-4,5-dicarbonitril (114) als tiefgelbes Öl (R_f 0.84) und 1.48 g (71%) hellgelbes, kristallines 1-Phenyl-1H-2-benzothiopyran-3,4-dicarbonitril (63) (R_f 0.64), Schmp. $121\text{--}122^\circ\text{C}$. Kristallisation von 114 aus Methanol führte zu tiefgelben, langen Nadeln mit Schmp. 132°C . Analysen und Spektren von 114.

(040) 4.512 mg Substanz, 1.330 mg H₂O, 11.010 mg CO₂;
 3.370 mg Substanz, 0.280 mg N₂ bei 24°C/723 Torr;
 4.200 mg Substanz, 5.500 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₁₇H₁₀N₂S₂ Ber. C 66.64 H 3.29 N 9.14 S 20.93

(306.46) Gef. C 66.59 H 3.30 N 9.08 S 20.99

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.5 (s, Phenyl-C); 129.6, 129.0, 128.1 (3d, Phenyl-CH); 128.1, 125.0 (2s, C-4 und C-5); 112.9, 109.9 (2s, 2 CN), 78.6 (s, C-3). C-4 ist nur im Off-Resonanz-Spektrum zu erkennen.

UV (CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 412 nm (3.425), 295 nm (3.699).

MS (70 eV/90-100°C): m/z = 306 (M⁺, 18%), 274 (M⁺ - S, 3%), 242 (M⁺ - S₂, 100%), 229 (M⁺ - C₆H₅, 13%), 214 (C₁₇H₁₀⁺, 13%), 77 (C₆H₅⁺, 12%).

Cyclooctin

Unter Argon wurden 430 mg (1.0 mmol) 84 und 520 mg (4.81 mmol) Cyclooctin ohne Lösungsmittel 4 h auf 60°C erhitzt. Dabei wechselte die Farbe (das Triethiolan war nach ca. 5 min gelöst) von farblos über blau und grün nach gelb. Anschließend wurde bei 25°C/0.01 Torr vom überschüssigen Cyclooctin befreit und 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Standard zugewogen. Die ¹H-NMR-Standardanalyse gründet sich auf das Singulett bei δ 4.95 (5-H) von 7,8,9,10,11,12-Hexahydro-5-phenyl-5H-cycloocta(c)(2)benzothiopyran (66) und ergab 98%. Für 116 fand sich kein spezifisches Signal.

Nach erneutem Einrotieren wurde in 3 ml Pentan gelöst und mit einem Impfkristall des 1,2,3,4,5,6-Hexahydro-3,3-diphenyl-3H-cycloocta-1,2-dithiols (116) versehen. Nach 3 d bei +2°C waren große, gelbe Quader auskristallisiert, die abgenutscht wurden; Waschen mit Pentan und Trocknen i.Vak. führte zu 224 mg

(66%) 116 mit Schmp. 108°C. Analyse und Spektren von 116.

(047) 3.483 mg Substanz, 2.135 mg H₂O, 9.525 mg CO₂;

6.239 mg Substanz, 7.400 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₂₁H₂₂S₂ Ber. C 74.51 H 6.55 S 18.94

(338.54) Gef. C 74.63 H 6.86 S 19.01

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.47-0.83 (m, CH₂), 1.11-1.90 (m, 3 CH₂), 2.06-2.29 (m, CH₂), 2.33-2.55 (m, CH₂), 7.08-7.58 (m, 2 C₆H₅).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 143.5 (s, Phenyl-C); 136.4, 132.6 (2s, C-4 und C-5); 129.2, 127.9, 127.3 (3d, Phenyl-CH); 83.1 (C-3); 30.0, 29.1, 28.8, 26.0 (4t, 6 CH₂).

UV (CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 374 nm (2.326).

MS (20 eV/60-80°C): m/z = 338 (M⁺, 2%), 306 (M⁺-S, 4%), 274 (M⁺-2S, 61%), 272 (M⁺-H₂S₂, 100%), 244 (19%), 229 (21%), 217 (28%), 204 (19%), 192 (12%), 34 (H₂S⁺, 21%).

Adamantanthion

Unter Argon wurden 1.86 g (4.34 mmol) 84 und 1.01 g (6.07 mmol) Adamantanthion in 5 ml Chloroform 4 h unter Rückfluß gekocht; nach 2 min Blaufärbung durch TBP. Nach Abrotieren des Solvens versetzte man das tiefblaue Öl mit 20 ml Pentan: 1.39 g (81%) 5',5'-Diphenylspiro(adamantan-2,3'-(1,2,4)trithiolan) (124) in hellblauen Quadern mit Schmp. 129-131°C u.Z.. Das Rohprodukt wurde bei Raumtemperatur in wenig THF gelöst und mit 3-fachem Volumen Pentan verdünnt; bei -20°C kristallisierten 1.17 g (68%) reines 124 in farblosen Nadeln mit Schmp. 131-132°C u.Z. (langsame Blaufärbung der Schmelze durch TBP-Bildung).

(052) 3.901 mg Substanz, 2.094 mg H₂O, 9.870 mg CO₂;

3.276 mg Substanz, 4.970 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₂₃H₂₄S₃

Ber. C 69.65 H 6.10 S 24.25

(396.62)

Gef. C 69.75 H 6.01 S 24.32

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.59–2.58 (m, 14 Adamantan-H), 7.05–7.70 (m, 2 C₆H₅).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 142.4 (s, Phenyl-C); 128.9, 127.8, 127.5 (3d, Phenyl-CH); 93.7 (s, C-5'), 89.3 (s, C-3'), 39.8 (d, C-1 und C-3), 37.7 (t, C-4,6,7 und 8), 36.7 (t, C-10), 26.7, 26.5 (2d, C-5 und C-9). Bedingt durch die Spiegelebene (Ringebene des Trithiolans) reduzieren sich die Adamantan-Signale auf 7 Signale, 3d, 3t und 1s. Durch Intensitätsvergleich des Triplets bei δ 37.7 und 36.7 erkennt man, daß sich unter dem Signal bei 37.7 vier Methylen-Gruppen verstecken. Zudem zeigt dieses Signal im rauschentkoppelten Spektrum eine Schulter.

MS (20 eV/80–100°C): m/z = 396 (M⁺, 1%), 364 (M⁺– S, 1%), 332 (M⁺– S₂, 2%), 198 (C₁₃H₁₀S₃⁺ oder C₁₀H₁₄S₂⁺, 69%), 166 (C₁₀H₁₄S⁺, 100%), 91 (C₇H₇⁺, 23%).

12.3 Reaktionen des 3,3,5,5-Tetra(4-chlorphenyl)-1,2,4-trithiolans (104) mit Dipolarophilen

Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Präparativer Versuch. Unter Argon wurden 520 mg (918 µmol) 104 und 286 mg (2.01 mmol) ADME in 1.0 ml Chloroform 18 h unter Rückfluß gekocht; nach 5 min blau. Chloroform und überschüssiges ADME wurden bis 40°C (Bad)/0.02 Torr aus der tiefroten Lösung abgezogen; Säulenchromatographie aus Petrolether/Essigester 5:1 führte zu 203 mg (50%) 3,3-Bis(4-chlorphenyl)-3H-1,2-dithiol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (113) (R_f 0.50) und 231 mg (62%) 6-Chlor-1-

(4-chlorphenyl)-1H-2-benzothiopyran-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (65) (R_f 0.36). Umkristallisation von 65 aus Methanol ergab farblose Nadeln mit Schmp. 122-123°C. Aus Hexan kamen die klaren, hellgelben Kristalle von 113 mit Schmp. 110-111°C.

$^1\text{H-NMR}$ -Standardanalyse. Unter Argon reagierten 231 mg (408 μmol) Trithiolan 104 und 576 mg (4.05 mmol) ADME ohne Lösungsmittel in 4 h bei 60°C; nach 3 min bei 60°C war die Lösung blau, nach 30 min tiefrot. Nach Abrotieren bis 40°C/0.01 Torr wurde 1,1,2,2-Tetrachlorethan zugewogen; die $^1\text{H-NMR}$ -Standardanalyse in CDCl_3 gründete sich auf das Singulett bei δ 5.11 (1-H von 65) und das Singulett bei 3.49 (OCH_3 von 113): 294 μmol (72%) 65 und 277 μmol (68%) 113. Analyse und Spektren des Cycloaddukts 113.

(H-7) 4.721 mg Substanz, 1.280 mg H_2O , 8.920 mg CO_2 ;

5.224 mg Substanz, 4.740 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}_2$ Ber. C 51.70 H 3.20 S 14.53

(441.35) Gef. C 51.56 H 3.03 S 14.54

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.49, 3.81 (2s, 2 CO_2CH_3), 7.20-7.55 (AA'BB', 2 C_6H_4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 164.2, 161.1 (2s, 2 CO_2CH_3), 142.1, 138.4 (2s, C-4 und C-5), 137.9 (s, Aryl-C), 134.6 (s, Aryl-CCl); 130.6, 128.3 (2d, 2 Aryl-CH), 79.1 (s, C-3), 53.3, 52.6 (2q, 2 OCH_3).

UV (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 392 nm (3.051).

MS (70 eV/110-120°C): m/z = 440 (M^+ , 27%), 409 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 7%), 381 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$, 6%), 376 ($\text{M}^+ - \text{S}_2$, 6%), 344 ($\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3^+$, 100%), 329 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, 14%), 115 ($\text{C}_7\text{H}_4\text{ClS}^+$, 9%), 111 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$, 6%), 64 (S_2^+ , 3%), 59 (CO_2CH_3^+ , 13%).

Dicyanacetylen

Unter Argon wurden 4.28 g (7.56 mmol) 104 und 1.15 g (15.1 mmol) DCA in 10

ml Chloroform 3 h unter Rückfluß gekocht. Einrotieren der braunen Lösung und SC aus Petrolether/Essigester 4:1 ergaben 751 mg (27%) 3,3-Bis(4-chlorphenyl)-3H-1,2-dithiol-4,5-dicarbonitril (115) (R_f 0.85) als intensiv gelbes Öl und 1.92 g (75%) hellgelbes, kristallines 6-Chlor-1-(4-chlorphenyl)-1H-2-benzothiopyran-3,4-dicarbonitril (64) (R_f 0.64) mit Schmp. 173-174°C. 115 ist bei Raumtemp. nicht beständig; aus Pentan oder Methanol keine Kristalle. Analyse und Spektren von 115.

(050) 5.785 mg Substanz, 1.310 mg H₂O, 12.124 mg CO₂;
2.983 mg Substanz, 0.204 ml N₂ bei 28°C/725 Torr.

C₁₇H₈Cl₂N₂S₂ Ber. C 54.40 H 2.15 N 7.46

(375.30) Gef. C 57.19 H 2.53 N 7.40

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 136.2 (s, Aryl-C), 135.6 (s, Aryl-CCl), 129.5, 129.4 (2d, Aryl-CH), 128.2, 124.1 (2s, C-4 und C-5), 112.6, 109.6 (2s, 2 CN), 77.4 (s, C-3).

MS (20 eV/150°C): m/z = 374 (M⁺, <1%), 342 (M⁺ - S, <1%), 64 (S₂⁺, 18%), 36 (HCl⁺, 100%).

Cyclooctin

Unter Argon erhitze man 252 mg (445 μ mol) 104 und 402 mg (3.72 mmol) Cyclooctin 4 h auf 60°C; nach ca. 5 min blau. Anschließend wurde vom Überschuß Cyclooctin bei 25°C/0.01 Torr befreit und 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Standard zugewogen. Die ¹H-NMR-Standardanalyse des Singulett bei δ 4.86 (5-H) von 2-Chlor-5-(4-chlorphenyl)-7,8,9,10,11,12-hexahydro-5H-cycloocta(c)(2)-benzothiopyran (67) ergab 91%. Für 117 fand sich kein geeignetes Signal. Nach Einrotieren ergab PDC aus Petrolether/Essigester (10:1) 342 mg gelbes Öl, in dem 67 und 117 nicht getrennt waren. Nochmalige PDC mit Cyclohexan führte zu 99.3 mg (55%) 1,2,3,4,5,6-Hexahydro-3,3-(4-chlorphenyl)-3H-cyclo-

octa-1,2-dithiol (117) (R_f 0.51) als gelbes Öl und zu 83.5 mg (50%) 67 (R_f 0.44) in farblosen Kristallen mit Schmp. 108°C. 117 wurde nicht kristallin erhalten. Analyse und Spektren von 117.

(042) 4.128 mg Substanz, 1.950 mg H_2O , 9.383 mg CO_2 ;

8.101 mg Substanz, 7.950 ml 0.005 M $Ba(ClO_4)_2$.

$C_{21}H_{20}Cl_2S_2$ Ber. C 61.90 H 4.95 S 15.74

(407.42) Gef. C 62.03 H 5.29 S 15.73

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.52-1.90 (m, 4 CH_2), 2.03-2.53 (m, 2 CH_2), 6.80-7.58 (m, 2 C_6H_4).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 141.6 (s, Aryl-C), 137.4 (s, C-4), 133.5 (s, Aryl-CCl), 131.9 (s, C-5); 130.5, 128.2 (2d, Aryl-CH); 81.7 (s, C-3); 30.0, 29.0, 28.8, 26.0, 25.9 (5t, 6 CH_2). Das Signal bei δ 28.8 ist verbreitert und zeigt doppelte Intensität; unter ihm verbergen sich 2 CH_3 .

UV ($CHCl_3$): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 320 nm (3.144).

MS (70 eV/90°C): m/z = 406 ($C_{21}H_{20}^{35}Cl_2S_2^+$, 21%), 374 ($C_{21}H_{20}^{35}Cl_2S^+$, 8%), 342 ($C_{21}H_{20}^{35}Cl_2^+$, 45%), 307 ($C_{21}H_{20}^{35}Cl^+$, 18%), 85 ($C_6H_{13}^+$, 82%), 41 ($C_3H_5^+$, 100%).

Adamantanthion

Unter Argon wurden 1.71 g (3.02 mmol) 104 und 706 mg (4.25 mmol) Adamantanthion in 5 ml Chloroform 4 h unter Rückfluß gekocht; nach 3 min blau. Nach 4 h wurde die tiefblaue Lösung einrotiert. Aus 20 ml Pentan kristallisierten 1.16 g (83%) 5',5'-Bis-4-chlorphenylspiro(adamantan-2,3'-(1,2,4)trithiolan) (125) in hellblauen Nadeln mit Schmp. 119-125°C u.Z.. Es wurde bei Raumtemp. in wenig THF gelöst, mit 6-fachem Volumen Pentan verdünnt und bei -20°C kristallisiert: 745 mg (53%) 125 in farblosen Nadeln mit Schmp. 124-125°C u.Z.

(langsame Blaufärbung der Schmelze durch Thion-Bildung).

(053/1) 3.883 mg Substanz, 1.650 mg H₂O, 8.431 mg CO₂;
3.009 mg Substanz, 3.890 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₂₃H₂₂Cl₂S₃ Ber. C 59.34 H 4.76 S 20.66

(465.52) Gef. C 59.26 H 4.75 S 20.72

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.47-2.55 (m, 14 Adamantan-H), 7.08-7.58 (AA'BB',
2 C₆H₄).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 140.6 (s, Aryl-C), 133.8 (s, Aryl-CCl), 130.3, 128.1
(2d, Aryl-CH), 94.4 (s, C-5'), 88.0 (s, C-3'), 39.9 (d, C-1
und C-3), 37.8, 36.7 (2t, C-4,6,7 und 8), 37.6 (t, C-10),
26.7, 26.5 (2d, C-5 und C-9).

MS (70 eV/100-110°C): m/z = 464 (C₂₃H₂₂³⁵Cl₂S₃⁺, <1%), 400 (C₂₃H₂₂³⁵Cl₂S⁺,
1%), 298 ((C₆H₄³⁵Cl)₂C=S=S⁺, 1%), 266 ((C₆H₄Cl)₂C=S⁺, 40%),
231 (C₁₃H₈³⁵ClS⁺, 38%), 198 (C₁₀H₁₄S₂⁺, 5%), 166 (C₁₀H₁₄S⁺,
100%), 155 (ClC₆H₄CS⁺, 45%).

12.4 5',5'-Diphenylspiro(adamantan-2,3'-(1,2,4)trithiolan) und Adamantan- thion

Unter Argon wurden 400 mg (1.01 mmol) Trithiolan 124 und 660 mg (3.97 mmol) Adamantanthion im Einschlußrohr ohne Lösungsmittel 30 min auf 130°C erhitzt; die homogene orange Schmelze färbte sich nach 2 min tiefblau. Die erstarrte Schmelze wurde in 2.0 ml Chloroform gelöst und mit 10 ml Methanol versetzt: 206 mg (56%) farbloses Dispiro(adamantan-2,3'-(1,2,4)trithiolan-5',2'-adamantan) (106) mit Schmp. 191-192°C, keine Depression im Misch-Schmp. mit dem Präparat aus 2,2-Diphenylthiiran und Adamantanthion.

13 Kinetische Messungen der 2,2-Diphenylthiiran-Entschwefelung

Die Messungen wurden mit dem Spektrometer BRUKER WP80 CW vorgenommen. Die ^1H -NMR-Verschiebungswerte des 2,2-Diphenylthiirans (30), des 1,1-Diphenylethylens und des 1,1,1,2-Tetrachlorethan in verschiedenen Solventien sind in Tab.16 wiedergegeben.

Tab.16. Solvens-abhängige δ_{H} (ppm) von 30, Olefin und Standard

Solvens	Thiiran	Olefin	1,1,1,2-Tetrachlorethan
C_6D_6	2.74	5.31	3.48
CDCl_3	3.14	5.41	4.28 (jeweils 2 H)
$(\text{D}_6)\text{DMSO}$	3.34	5.55	4.66

Reaktion erster Ordnung (Eigenzerfall)

Der bei 23.0°C, 50.5°C und bei 60.0°C gemessene Eigenzerfall des 2,2-Diphenylthiirans (30) wurde ohne Verwendung eines internen Standards in $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ gemessen. Nach Einwaage von 30 und lösen wurde das ^1H -NMR-Rohr zugeschmolzen. Zwischen den Messungen wurde unter Lichtabschluß thermostatisiert.

Tab.17. Zerfall von 30 (1 M) bei 23.0°C in $(\text{D}_6)\text{DMSO}$

t (h)	Thiiran (%)	$\ln[\text{A}^0]/[\text{A}^t]$	t (h)	Thiiran (%)	$\ln[\text{A}^0]/[\text{A}^t]$
0	100	0	1029.0	83	0.186
216.8	95	0.051	1197.5	80	0.223
428.5	92	0.085	1453.5	76	0.274
617.0	89	0.116	1636.0	72	0.329
782.5	86	0.151	2082.3	65	0.439
909.5	84	0.174			

Die Messung wurde vor Erreichen der ersten Halbwertszeit abgebrochen. Die Auswertung erfolgte nach erster Ordnung durch numerische Bestimmung der Ausgleichsgeraden. Eine Auftragung des logarithmischen Ausdrucks gegen die Zeit (Abb.10) erlaubte eine zusätzliche Kontrolle. Aus der Steigung wurde die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 5.38 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ermittelt.

Tab.18. Zerfall von 30 (1 M) bei 50.5°C in (D₆)DMSO

t (h)	Thiiran (%)	$\ln[A^0]/[A^t]$	t (h)	Thiiran (%)	$\ln[A^0]/[A^t]$
0	100	0	64.95	75.8	0.277
3.17	98.0	0.020	80.83	72.4	0.323
14.92	94.2	0.060	101.92	64.3	0.442
25.62	89.9	0.107	125.42	58.3	0.540
39.58	84.6	0.167	135.92	56.7	0.567
49.00	81.1	0.210			

Die Messung wurde bei 43% Umsatz abgebrochen. Auswertung wie oben (Abb.10) ergab die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 1.17 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Tab.19. Zerfall von 30 (0.5 M) bei 60.0°C in (D₆)DMSO

t (h)	Thiiran (%)	$\ln[A^0]/[A^t]$	t (h)	Thiiran (%)	$\ln[A^0]/[A^t]$
0	100	0	30.50	64.3	0.442
0.92	98.1	0.019	47.42	50.4	0.685
2.83	95.9	0.042	53.33	47.1	0.753
5.92	91.3	0.091	70.08	36.5	1.008
22.25	72.2	0.326	101.42	23.0	1.469

Die Messung wurde nach 77% Umsatz abgebrochen. Auswertung wie oben führte zu $k_1 = 3.40 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (Abb.10).

Reaktionen pseudoerster Ordnung (1,3,3-Trimethylnorbornan-2-selon und Thiolfenchon)

Zur Bereitung der Proben wurde Thiiran 30, 1,1,1,2-Tetrachlorethan als int. Standard und das Thioketon bzw. Selon in einem auf 34°C thermostatisierten Meßkolben vorgelegt, im deuterierten Lösungsmittel gelöst und bis zur Eichmarke aufgefüllt. Ein Teil der Lösung wurde entnommen, unter Argon ins ^1H -NMR-Rohr übergeführt, auf -78°C gekühlt. Anschließend wurde im zugeschmolzenen ^1H -NMR-Rohr unter Lichtabschluß auf $34 \pm 0.2^\circ\text{C}$ thermostatisiert und ^1H -NMR-Spektren angefertigt.

Im 2 ml Meßkölbchen wurden in CDCl_3 gelöst:

348.92 mg (1.621 mmol)	1,3,3-Trimethylnorbornan-2-selon	0.775 M
129.14 mg (608.2 μmol)	2,2-Diphenylthiiran (<u>30</u>)	0.304 M
98.65 mg (587.7 μmol)	1,1,1,2-Tetrachlorethan	

Tab.20. Entschwefelung von 30 mit 1,3,3-Trimethylnorbornan-2-selon bei 34°C in CDCl_3

t (h)	Thiiran (%)	$\ln[A^0]/[A^t]$	t (h)	Thiiran (%)	$\ln[A^0]/[A^t]$
0	100	0	43.75	48.4	0.726
3.00	92.8	0.075	51.50	44.4	0.812
7.28	84.2	0.172	60.83	32.4	1.127
19.75	71.4	0.337	67.75	30.1	1.201
27.50	58.7	0.533	75.42	26.1	1.343
36.17	55.1	0.593	93.67	22.4	1.496

Die Auswertung nach Gl. (3) ergab $k_{1\psi} = 4.65 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$, woraus mit 0.775 M Selon $k_2 = 6.01 \cdot 10^{-6} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ resultiert.

Im 2 ml Meßkölbchen wurden in CDCl_3 gelöst:

249.83 mg (1.484 mmol) Thiofenchon	0.743 M
129.53 mg (610.0 μmol) 2,2-Diphenylthiiran (30)	0.305 M
98.25 mg (585.3 μmol) 1,1,1,2-Tetrachlorethan	

Tab.21. Entschwefelung von 30 mit Thiofenchon bei 34°C in CDCl_3

t (h)	Thiiran (%)	$\ln[A^0]/[A^t]$	t (h)	Thiiran (%)	$\ln[A^0]/[A^t]$
0	100	0	43.75	31.2	1.165
3.00	92.2	0.081	51.50	30.8	1.178
7.17	87.1	0.138	60.75	26.3	1.336
19.75	62.4	0.473	67.75	22.7	1.483
27.50	49.4	0.705	75.42	21.8	1.523
36.00	40.7	0.899	93.51	16.1	1.826

Auswertung wie oben führte zu $k_{1\psi} = 5.85 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$, mit 0.743 M Thion ergibt sich $k_2 = 7.87 \cdot 10^{-6} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Reaktionen zweiter Ordnung

Triphenylphosphin

Tab.22. Entschwefelung von 30 mit Triphenylphosphin bei 34°C in CDCl_3

t (min)	<u>30</u> (%)	A	$1/A - 1/A^0$	t (min)	<u>30</u> (%)	A	$1/A - 1/A^0$
0	100	0.250	0	81	36	0.090	7.111
10	81	0.203	0.938	91	33	0.083	8.121
21	65	0.163	2.145	101	31	0.078	8.903
31	57	0.143	3.018	111	29	0.073	9.793
41	50	0.125	4.000	121	28	0.070	10.286
51	48	0.120	4.333	141	25	0.063	12.000
61	43	0.108	5.302	171	22	0.055	14.182
72	39	0.098	6.256	26 (h)	2	-	-

Es wurden 265.29 mg (1.25 mmol, 0.25 M) 2,2-Diphenylthiiran (30) und 327.86 mg (1.25 mmol, 0.25 M) Triphenylphosphin im 5 ml Meßkölbchen in CDCl_3 gelöst; im ^1H -NMR-Rohr wurde die Konzentrationsabnahme verfolgt (Tab.22). Die Auswertung erfolgte nach Gl. (11) mit Berechnung der Ausgleichsgeraden, wobei $k_2 = 1.39 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ resultierte. Abb.14 illustriert die Qualität der Anpassung an die Messpunkte.

Thiobenzophenon

Die Probe wurde im 5 ml Meßkölbchen in CDCl_3 bereitet und die Abnahme des Thiirans gegen den Standard gemessen:

755.45 mg (3810.0 μmol) Thiobenzophenon	0.7620 M
323.43 mg (1523.5 μmol) 2,2-Diphenylthiiran (<u>30</u>)	0.3047 M
249.80 mg (1488.2 μmol) 1,1,1,2-Tetrachlorethan	

Tab.23. Entschwefelung von 30 mit Thiobenzophenon bei 34°C in CDCl_3

t (h)	Thiiran (%)	[A] M^{-1}	[B] M^{-1}	kt
0	100	0.3047	0.7620	0
0.92	96.8	0.2949	0.7424	0.04347
4.25	81.0	0.2468	0.6462	0.30088
7.42	65.1	0.1986	0.5492	0.66885
13.75	47.6	0.1450	0.4426	1.30614
21.42	36.7	0.1118	0.3762	1.94490
24.83	31.7	0.09658	0.3458	2.35172
30.08	26.6	0.08104	0.3147	2.88376
36.62	21.0	0.06398	0.2806	3.68115
45.20	17.1	0.05210	0.2568	4.44638
49.57	14.1	0.04296	0.2385	5.22598
56.12	12.0	0.03656	0.2257	5.92160
70.58	7.6	0.02316	0.1989	8.08493

Die Auswertung erfolgte nach Gl. (10) durch Berechnung der Ausgleichsgeraden, wobei sich $k_2 = 2.81 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergab (Abb.12).

4,4'-Dichlorthiobenzophenon

Die Lösung wurde im 5 ml Meßkölbchen in CDCl_3 bereitet und wie zuvor ausgewertet:

1050.80 mg (3932.9 μmol)	4,4'-Dichlorthiobenzophenon	0.7866 M
332.81 mg (1567.6 μmol)	2,2-Diphenylthiiran (30)	0.3135 M
252.07 mg (1501.8 μmol)	1,1,1,2-Tetrachlorethan	

Tab.24. Entschwefelung von 30 mit 4,4'-Dichlorthiobenzophenon bei 34°C in CDCl_3

t (h)	Thiiran (%)	[A] M^{-1}	[B] M^{-1}	kt
0	100	0.3135	0.7866	0
0.75	90.4	0.2834	0.7264	0.13359
3.72	66.0	0.2069	0.5734	0.62277
7.20	49.5	0.1552	0.4699	1.17879
13.33	34.5	0.1082	0.3759	2.04179
21.25	23.4	0.07336	0.3063	3.19148
24.62	20.8	0.06521	0.2900	3.58687
29.88	15.7	0.04922	0.2580	4.61755
36.43	12.0	0.03762	0.2348	5.71305
44.82	7.9	0.02477	0.2091	7.60358
49.33	7.1	0.02226	0.2041	8.12116
70.38	3.2	0.01009	0.1796	12.27990

Die Auswertung ergab $k_2 = 4.46 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Abb.12).

Adamantanthion

Probenbereitung im 1 ml Meßkölbchen in C_6D_6 :

259.11 mg (1558.2 μmol) Adamantanthion	1.5582 M
135.65 mg (638.9 μmol) 2,2-Diphenylthiiran (30)	0.6389 M
94.73 mg (564.4 μmol) 1,1,1,2-Tetrachlorethan	

Tab.25. Entschwefelung von 30 mit Adamantanthion bei 34°C in C_6D_6

t (h)	Thiiran (%)	[A] M^{-1}	[B] M^{-1}	kt
0	100	0.6389	1.5582	0
4.00	93.7	0.5987	1.4778	0.0428
7.25	91.8	0.5864	1.4532	0.0570
21.00	84.3	0.5383	1.3570	0.1180
28.00	76.8	0.4907	1.2618	0.1897
36.30	76.2	0.4867	1.2538	0.1952
44.75	68.5	0.4376	1.1556	0.2836
52.00	63.8	0.4076	1.0956	0.3468
76.92	57.3	0.3664	1.0132	0.4479
102.28	44.8	0.2862	0.8528	0.7143
125.67	38.1	0.2433	0.7670	0.9153
146.67	37.4	0.2389	0.7582	0.9392
164.83	32.9	0.2104	0.6812	1.0104
174.77	31.2	0.1994	0.6792	1.1914
214.00	27.5	0.1756	0.6316	1.3855

Auswertung nach Gl. (10) führte zu $k_2 = 1.77 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Abb.13).

14. 3,3,6,6-Tetraphenyl-1,2,4,5-tetrathian (18)

Darstellung

Unter Argon reagierten 1.55 g (7.82 mmol) TBP, 500 mg (15.6 mmol "S") Schwefelblüte und 28.1 mg (211 μmol ; 1.3 mol% des "S") Natriumthiophenolat in 10 ml abs. Aceton 3 d bei Raumtemp.; die Blaufärbung des Thioketons war nahezu verschwunden. Der farblose Feststoff wurde abgenutscht und mit Aceton ge-

waschen. Ich erhielt 1.88 g (104%) farbloses, rohes 18 mit Schmp. 207.5-209°C; die eingedampfte Mutterlauge ergab 239 mg Rückstand. Das Tetrathian 18 wurde mehrmals in heißem Chloroform gelöst und durch Zusatz von Methanol auskristallisiert: 1.71 g (95%) 18 in farblosen Kristallen mit Schmp. 209-209.5°C u.Z. (Blaufärbung durch TBP-Bildung).

(011/a) 4.308 mg Substanz, 1.680 mg H₂O, 10.665 mg CO₂;

3.833 mg Substanz, 6.670 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₂₆H₂₀S₄ Ber. C 67.78 H 4.38 S 27.84

(460.68) Gef. C 67.56 H 4.36 S 27.89

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 141.3 (s, Phenyl-C), 128.5, 127.7 (2d, 3 Phenyl-CH), 71.5 (s, C-3 und C-6); 2 CH-Absorptionen sind isochron, was sich in der doppelten Intensität des Signals bei δ 128.5 zeigt.

MS (70 eV/140-150°C): m/z = 460 (M⁺, 1%), 396 (M⁺ - S₂, 20%), 262 (C₁₃H₁₀S₃⁺, 19%), 198 (C₁₃H₁₀S⁺, TBP⁺, 100%), 165 (C₁₃H₉⁺, vielleicht Phenyltropylium, 66%), 121 (C₇H₅S⁺, 58%), 77 (C₆H₅⁺, 15%).

Eine dampfdruck-osmometrische Molekülmasse-Bestimmung in Chloroform bei 37°C ergab 446.

Die Tetrathian-Synthese wurde unter Variation der Reaktionsbedingungen wiederholt.

a) 1.59 g (8.02 mmol) TBP, 256 mg (7.89 mmol "S") und 26.2 mg (198 µmol)

Natriumthiophenolat wurden in 10 ml abs. Aceton 1.5 h unter Rückfluß gekocht. Die Blaufärbung des Thioketons war nahezu verschwunden; Aufarbeitung wie oben führte zu 1.49 g (81%) Tetrathian 18, Schmp. 209-209.5°C.

b) 395 mg (1.99 mmol) TBP, 32.1 mg (1.0 mmol "S") und 5.10 mg (38.6 µmol)

Natriumthiophenolat reagierten in 5 ml abs. Aceton 5 d bei Raumtemp.; der

Feststoff war durch überschüssiges TBP intensiv blau gefärbt. Es wurde mit Aceton farblos gewaschen: 178 mg (77%, bezogen auf "S") 18 mit Schmp. 209-209.5°C.

Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid

Unter Argon wurden bei Raumtemp. der gerührten Suspension von 102 mg (2.69 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml abs. THF 460 mg (1.0 mmol) 18 in 20 ml abs. THF in 20 min zugetropft. Die Reaktionsmischung färbte sich blauviolett; 30 min nach Zugabe des Tetrathians war die Wasserstoffentwicklung beendet. Zur Zerstörung des überschüss. Hydrids wurden 2 ml Essigester zugesetzt; anschließend tropfte ich 1.57 g (20 mmol) Acetylchlorid zu. Nach 2 h bei Raumtemperatur wurden 50 ml Wasser zugegeben und 3 mal mit Methylenchlorid extrahiert. Das nach Abrotieren des Solvens verbliebene Öl wurde durch PDC an Kieselgel (Methylenchlorid/Essigester 5:1) getrennt. Die zweite Fraktion ergab 302 mg (62%) Thioessigsäure-diphenylmethylester (R_f 0.82) als farbloses Öl.

(013) 3.186 mg Substanz, 1.650 mg H₂O, 8.638 mg CO₂;

4.255 mg Substanz, 3.550 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₁₅H₁₄OS Ber. C 74.34 H 5.82 S 13.23

(242.34) Gef. C 73.99 H 5.80 S 13.37

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.22 (s, OCH₃), 5.87 (s, tert-CH), 6.90-7.45 (m, 10 arom. H).

MS (20 eV/150-170°C): m/z = 242 (M⁺, 17%), 199 (C₁₃H₁₁S⁺, 3%), 167 (C₁₃H₁₁⁺, Benzhydryl, 100%).

Entschwefelung mit Kupfer-Pulver

Unter Argon wurden 190 mg (412 μ mol) 18 mit 300 mg (4.72 mmol) Kupfer-Pulver in 50 ml Diethylenglykoldiethylether 1 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde heiß filtriert und das Filtrat mit 150 ml Ethanol verdünnt. Da nach 2 d bei 0°C keine Kristallisation eintrat, wurde mit Wasser/Chloroform aufgearbeitet. Aus Chloroform/Methanol kristallisierten 134 mg (98%) analysenreines, farbloses Tetraphenylethylen mit Schmp. 221°C (Lit.108: 225°C).

Thermolyse

- a) Unter Argon wurden 460 mg (1.0 mmol) 18 in 5.0 ml Mesitylen 15 h unter Rückfluß gekocht; nach 7 min begann sich TBP zu bilden. Nach 15 h wurde das Lösungsmittel abrotiert und das tiefblaue Öl bei 120–140°C (Ölbäd)/0.001 Torr destilliert: 388 mg (98%) TBP mit Schmp. 52–53°C (Lit.93: 53°C). Der Rückstand enthielt neben polymeren Bestandteilen und wenig TBP nur Schwefel (DC-Vergleich an Kieselgel mit Cyclohexan als Laufmittel). Im IR-Spektrum des Destillats (TBP) war Dithiobenzoesäure-phenylester (111) nicht erkennbar.
- b) 923 mg (2.0 mmol) Tetrathian 18 und 915 mg (6.44 mmol) ADME in 10 ml Chloroform wurden im Bombenrohr 5 h auf 150 °C erhitzt. Das Tetrathian war nach 5 min bei 150°C gelöst; die zunächst farblose Reaktionsmischung war nach 10 min gelbbraun. Nach 5 h ließ man erkalten, wobei 145 mg (16%) 18, Schmp. 209–209.5°C kristallisierten. PDC an Kieselgel (Petrolether/Essigester 5:1) und anschließende Umkristallisation aus Methanol führten zu 191 mg (26%) 3,3-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (112) klaren, gelben Kristallen mit Schmp. 104°C und 243 mg (36%) farblosem, kristallinem 1-Phenyl-1H-2-benzothiopyran-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (57) mit Schmp. 90–91°C.

15. Tetrathian 149 und Pentathiepan 150 aus Adamantanthion

Dispiro(adamantan-2,3'-(1,2,4,5)tetrathian-6',2"-adamantan) (149)

a) Unter Argon reagierten 1.79 g (10.76 mmol) Adamantanthion, 346 mg (10.79 mmol "S") Schwefelblüte und 29.8 mg (225 μ mol; 2.1 mol% des "S") Natriumthiophenolat in 10 ml abs. Aceton 3 h bei Raumtemp.; die orange Farbe des Thioketons war nahezu verschwunden. Der farblose Feststoff wurde abgenutscht und mit Aceton gewaschen: 1.77 g (83%) rohes Tetrathian 149 mit Schmp. 264–266°C. Umkristallisation aus Chloroform/Methanol ergab 1.36 g (64%) analysenreines, farbloses Tetrathian 149 mit Schmp. 289–290°C.

(017/1/3)

4.011 mg Substanz, 2.510 mg H₂O, 8.879 mg CO₂;
3.270 mg Substanz, 6.640 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₂₀H₂₈S₄

Ber. C 60.55 H 7.12 S 32.33

(396.70)

Gef. C 60.41 H 7.00 S 32.55

¹³C-NMR (C₆D₆, 32°C):

δ = 74.7 (s, C-3' und C-6'), 38.2 (t), 36.7 (d),
35.9 (t), 33.8 (t), 27.2 (d, Adamantan-C und CH).

¹³C-NMR (CDCl₃, -33°C):

δ = 74.3 (s, C-3' und C-6'), 37.6 (t), 35.9 (d),
35.5 (t), 33.3 (t), 26.4 (d, Adamantan-C und CH).

¹³C-NMR ((CDCl₂)₂, 32°C):

δ = 74.2 (s, C-3' und C-6'), 38.4 (t), 36.5 (d),
35.6 (t), 34.0 (t), 27.2 (d, Adamantan-C und CH).

¹³C-NMR ((CDCl₂)₂, 98°C):

δ = 74.2 (s, C-3' und C-6'), 38.6 (t), 36.4 (d),
34.9 (t), 27.4 (d, Adamantan-C und CH).

Bemerkung:

Die Aufnahme von Hochtemp.-Spektren in (CDCl₂)₂
führt zur Koaleszenz der Triplets bei δ 35,6 und
34.0 zu einem Triplet bei δ 34.9.

MS (70 eV/140°C):

m/z = 396 (M⁺, 18%), 364 (M⁺ - S, <1%), 332 (M⁺ - S₂,
<1%), 300 (M⁺ - S₃, <1%), 230 (C₁₀H₁₄S₃⁺, 60%), 198

($C_{10}H_{14}S_2^+$, 6%), 166 ($C_{10}H_{14}S^+$, 100%).

Eine dampfdruck-osmometrische Molekülmasse-Bestimmung in Chloroform bei 37°C ergab 386.

b) Wiederholung in siedendem Aceton: Wie oben wurden 1.33 g (8.00 mmol) Adamantanthion, 256 mg (7.98 mmol "S") Schwefelblüte und 20.2 mg (153 μ mol; 1.9 mol% "S") Natriumthiophenolat in 10 ml abs. Aceton 15 min unter Rückfluß gekocht; die Farbe des Thioketons war nahezu verschwunden. Aufarbeitung wie oben erbrachte 1.27 g (80%) rohes 149 mit Schmp. 265–267°C. Umkristallisation wie oben führte zum reinen 149, Schmp. 289–290°C.

Dispiro(adamantan-2,4'-(1,2,3,5,6)pentathiepan-7',2"-adamantan) (150)

1.45 g (8.72 mmol) Adamantanthion, 500 mg (15.6 mmol "S") Schwefelblüte und 35.0 mg (265 μ mol; 1.7 mol% des "S") Natriumthiophenolat reagierten in 10 ml abs. Aceton 7 d bei Raumtemperatur; die Orangefärbung des Thioketons war verschwunden. Ein farbloser Feststoff wurde abgenutscht und mit Aceton gewaschen: 1.56 g (83%) farbloses Pentathiepan 150 mit Schmp. 229–231°C. In heißem Chloroform gelöst, kristallisierten nach Zusatz von Methanol 1.46 g (78%) 150 mit Schmp. 236°C.

(017) 4.889 mg Substanz, 2.890 mg H_2O , 10.070 mg CO_2 ;
 2.624 mg Substanz, 6.140 ml 0.005 M $Ba(ClO_4)_2$.

$C_{20}H_{28}S_5$ Ber. C 56.02 H 6.58 S 37.39

(428.76) Gef. C 56.21 H 6.61 S 37.51

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 84.0 (s, C-4' und C-7'), 38.7 (t), 37.7 (d), 35.4 (t), 34.7 (d), 34.2 (t), 33.8 (t), 27.1 (d). Die quartären Atome C-4' und C-7' sind aufgrund des fehlenden Kern-Overhauser-Effekts sehr intensitätsschwach. Das Auftreten von 8 Signa-

len bei 32°C spricht für das Nebeneinander mehrerer Konformere; Hochtemperatur-Messungen waren von Zersetzung begleitet.

MS (70-eV/110–120°C): $m/z = 428$ (M^+ , 1%), 396 ($M^+ - S$, 9%), 364 ($M^+ - S_2$, 1%), 198 ($C_{10}H_{14}S_2^+$, 8%), 166 ($C_{10}H_{14}S^+$, 100%).

Wechselseitige Überführung von Tetrathian 149 und Pentathiepan 150

a) Unter Argon wurden 401 mg (1.01 mmol) Tetrathian 149, 70.5 mg (2.20 mmol "S") Schwefelbüte und 16.2 mg (123 μ mol; 5.6 mol% "S") Natriumthiophenolat in 4.0 ml abs. Aceton 4 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung war nicht homogen; während des Rückflußkochens trat die rotbraune Färbung der Polysulfid-anionen auf. Anschließend wurde bei Raumtemp. einrotiert. PDC an Kieselgel mit Cyclohexan führte zu 356 mg (82%) farblosem 150 mit Schmp. 234–236°C. Im Dünnschichtchromatogramm der rohen Reaktionsmischung war kein weiteres Produkt erkennbar. Umkristallisation des Pentathiepan 150 aus Chloroform/Methanol führte zu 232 mg mit Schmp. 236°C; keine Depression im Misch-Schmp. mit einer authent. Probe.

b) Unter Argon reagierten 300 mg (700 μ mol) Pentathiepan 150, 116 mg (698 μ mol) Adamantanthion und 9.8 mg (74 μ mol) Natriumthiophenolat in nicht homogener Mischung 10 d in 3.5 ml abs. Aceton bei Raumtemp.; die orange Farbe des Thioketons verschwand. Der abgesaugte, farblose Feststoff wurde mit Aceton und Methanol gewaschen und getrocknet: 351 mg Tetrathian 149 mit Schmp. 285–290°C. PDC des Mutterlaugen-Rückstands an Kieselgel mit Cyclohexan führten zu 25 mg (948 μ mol Gesamtausbeute) Tetrathian 149 (R_f 0.67), 15 mg Pentathiepan als nicht umgesetztes Edukt (R_f 0.54) und nicht wägbaren Mengen Trithiolan 106 (R_f 0.73). Die eingesetzten Mengen lassen maximal 1.05 mmol Tetrathian 149 erwarten; die Ausbeute betrug daher 90%.

c) Unter Argon wurden 428 mg (1.0 mmol) Pentathiepan 150 und 42.0 mg (318 μ mol) Natriumthiophenolat im Einschlußrohr in 4.0 ml abs. Aceton 12 h auf 60°C erhitzt. Das System blieb inhomogen; nach 2 min bei 60°C trat die tiefe, rotbraune Farbe der Polysulfid-anionen auf. Nach 12 h wurde auf Raumtemp. gekühlt, das Rohr geöffnet und mit 15 ml Methanol verdünnt. Der hellbeige Feststoff wurde abgenutscht, mit Methanol gewaschen und getrocknet: 341 mg (86%) rohes Tetrathian 149 mit Schmp. 257–265°C. Die DC-Analyse zeigte eine Verunreinigung mit wenig Schwefel an. In heißem Chloroform gelöst, wurde mit dem gleichen Volumen Methanol verdünnt und bei –20°C kristallisiert. Dies führte zu reinem Tetrathian 149 mit Schmp. und Misch-Schmp. 289–290°C.

Reduktion des Tetrathians 149

Zu der tiefblauen Lösung von 116 mg (5.04 mmol) Natrium in 100 ml flüss. Ammoniak fügte man bei –78°C 500 mg (1.26 mmol) festes 149; die Blaufärbung verschwand sofort. Man setzte 1.60 ml (11.0 mmol) Benzylchlorid zu und zog nach 30 min bei –78°C das Ammoniak im Wasserstrahlvak. ab. Aus Chloroform und Methanol 1:1 kristallisierten 273 mg Tetrathian 149; PDC der eingedampften Mutterlauge an Kieselgel mit Cyclohexan führten zu 191 mg (44% in Bezug auf umgesetztes 149) Adamantan-dibenzylidithioacetal. Aus Methanol kamen farblose Kristalle mit Schmp. 116–117°C.

(026/1) 2.614 mg Substanz, 1.700 mg H₂O, 7.233 mg CO₂;

5.203 mg Substanz, 5.490 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₂₄H₂₈S₂ Ber. C 75.73 H 7.42 S 16.85

(380.60) Gef. C 75.51 H 7.28 S 16.91

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.44–2.08, 2.34–2.73 (m, 14 Adamantan-H), 3.80 (s, 2 Benzyl-CH₂), 7.21 (breites s, 2 C₆H₅).

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 138.6$ (s, 2 Phenyl-C), 129.6, 128.6, 127.0 (3d, Phenyl-CH), 72.4 (s, C-2), 39.2 (t, C-10), 36.2 (d, C-1 und C-3), 34.1 (t, 2 Benzyl- CH_2), 33.8 (t, C-4,6,7 und 8), 27.8 (d, C-5 und C-9).

MS (20 eV/100–110°C): $m/z = 380$ (M^+ , 20%), 289 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, 31%), 257 ($\text{M}^+ - \text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, 100%), 198 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_2^+$, 2%), 166 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}^+$, 35%), 91 (C_7H_7^+ , 51%).

Reduktion des Pentathiepan 150

Wie für 149 beschrieben, trug man 2.01 g (4.69 mmol) Pentathiepan 150 in die Lösung von 560 mg (24.3 mmol) Natrium in 50 ml flüssigem Ammoniak bei -78°C ein. Anschließend wurden bei -78°C 4.73 g (37.4 mmol) Benzylchlorid in 5 min zugetropft und 30 min bei -78°C gerührt. Nach Verdampfen des Ammoniaks wurde mit Wasser und Methylenchlorid aufgearbeitet. Nach Reinigung mit PDC kamen aus Methanol 1.23 g (35%) Adamantan-dibenzyledithioacetal in farblosen Kristallen mit Schmp. 116–117°C. Analyse und Spektren siehe oben.

16 Tetrathian 153 und Pentathiepan 154 aus 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon-3-thion (152)

1,1,3,3,8,8,10,10-Octamethyl-5,6,11,12-tetrathiadiSpiro(3.2.3.2)dodecan-2,9-dion (153)

1.56 g (9.98 mmol) 3,3,5,5-Tetramethylcyclobutanon-3-thion (152), 160 mg (4.99 mmol "S") und 19.0 mg (144 μmol ; 2.9 mol% "S") Natriumthiophenolat reagierten in 10 ml abs. Aceton 15 h bei Raumtemperatur. Die vom überschüss. Monothion rote, klare Lösung wurde i.Vak. einrotiert und das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert: 561 mg (60%, bezogen auf Einsatz an Schwefel) Te-

trathian 153 in farblosen Kristallen mit Schmp. 169-170°C.

(024) 4.580 mg Substanz, 2.580 mg H₂O, 8.553 mg CO₂;

4.138 mg Substanz, 8.820 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₁₆H₂₄O₂S₄ Ber. C 51.02 H 6.42 S 34.05

(376.62) Gef. C 50.96 H 6.28 S 34.17

¹H-NMR (CDCl₃, 32°C): δ = 1.36 (breites s, 4 CH₃), 1.50 (breites s, 4 CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃, 48°C): δ = 1.44 (24 H-Singulett).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 218.9 (s, C-2 und C-9), 70.8 (s, C-4 und C-7),
66.5 (s, C-1,3,8 und 10), 24.8 (q, 4 CH₃), 20.7 (q,
4 CH₃).

MS (70 eV/70-80°C): m/z = 376 (M⁺, 1%), 306 (C₁₂H₁₈OS₄⁺, 10%), 220
(C₈H₁₂OS₃⁺, 45%), 188 (C₈H₁₂OS₂⁺, 36%), 156 (C₈H₁₂OS⁺,
29%), 150 (61%), 96 (20%), 86 ((CH₃)₂C=C=S⁺, 100%),
70 ((CH₃)₂C=C=O⁺, 13%).

Molekülmasse dampfdruck-osmometrisch in Chloroform bei 37°C: 380.

1,1,3,3,8,8,10,10-Octamethyl-5,6,11,12,13-pentathiadispiro(3.2.3.3)tridecan- 2,9-dion (154)

1.48 g (9.47 mmol) 3,3,5,5-Tetramethylcyclobutanon-3-thion (152), 500 mg
(15.6 mmol "S") Schwefel und 29.8 mg (225 µmol; 1.4 mol% "S") Natriumthio-
phenolat reagierten in 10 ml abs. Aceton 12 h bei Raumtemp.; von wenig
Schwefel als Bodenkörper wurde abfiltriert. Nach Einrotieren kamen aus Me-
thanol 1.56 g (81%) 154 in farblosen Kristallen mit Schmp. 147-148°C.

(019/1) 4.590 mg Substanz, 2.350 mg H₂O, 7.935 mg CO₂;

2.676 mg Substanz, 6.590 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₁₆H₂₄O₂S₅ Ber. C 47.02 H 5.92 S 39.23

(408.68) Gef. C 47.18 H 5.73 S 39.48

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35, 1.41, 1.50, 1.61$ (4s, 4 mal 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 216.0$ (s, C-2 und C-9), 69.7 (s, C-4 und C-7), 67.3 (s, C-1,3,8 und 10), 23.9 (q, 4 CH_3), 22.7, 21.8 (2q, 2 mal 2 CH_3). Aufgrund des fehlenden Kern-Overhauser-Effekts ist das Singulett bei δ 69.7 intensitätsschwach.

MS (70 eV/70–80°C): $m/z = 408$ (M^+ , <1%), 252 ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OS}_4^+$, 13%), 220 ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OS}_3^+$, 6%), 188 ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OS}_2^+$, 7%), 156 ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OS}^+$, 79%), 96 (45%), 86 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{S}^+$, 100%), 71 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{OH}^+$, 21%), 70 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}^+$, 13%).

Molekülmasse dampfdruck-osmometrisch in Chloroform bei 37°C: 387

4-Oxo-3,3,5,5-tetramethyldithio- γ -butyrolacton (159) aus Tetrathian 153

Unter Argon wurden 520 mg (1.38 mmol) Tetrathian 153 und 220 mg (1.66 mmol) Natriumthiophenolat in 10 ml abs. Aceton unter Rückfluß gekocht. Nach 15 min wurde klare, gelbe Lösung erzielt; nach weiteren 45 min wurde bei Raumtemp. abrotiert. PDC des gelben Öls an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 20:1; R_f 0.63) führte zu 221 mg (1.17 mmol) 159 intensiv gelben Kristallen mit Schmp. 39–41°C. Sublimation bei 40°C und 0.2 Torr ergab schöne, gelbe Nadeln, Schmp. 40–41°C.

(060) 3.700 mg Substanz, 2.080 mg H_2O , 6.902 mg CO_2 ;
3.111 mg Substanz, 6.610 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OS}_2$ Ber. C 51.02 H 6.42 S 34.06

(188.31) Gef. C 50.91 H 6.29 S 34.06

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.39, 1.67$ (2s, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 242.8$ (s, C-4), 216.5 (s, C-2), 63.3, 61.3 (2s, C-3 und C-5), 28.1, 27.8 (2q, 4 CH_3).

MS (70 eV/150°C): $m/z = 188$ (M^+ , 65%), 173 ($M^+ - CH_3$, 1%), 160 ($M^+ - CO$, 4%), 118 ($C_4H_6S_2^+$, 6%), 86 ($C_4H_6S^+$, 100%), 71 ($C_4H_7O^+$, 31%), 41 ($C_3H_5^+$, 34%), 39 ($C_3H_3^+$, 20%).

UV/VIS (Cyclohexan): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 475 nm (1.424), 309 nm (4.128).

IR (KBr): $\nu = 2973$ m, 2929 schw, 2864 sschw, 1735 (C=O) sst, 1454 st, 1384 sschw, 1371 schw, 1366 sschw, 1259 m, 1142 st, 1096 sst, 1045 st, 975 m, 906 schw, 858 m.

Lacton 159 aus Pentathiepan 154 und Reduktion mit RANEY-Nickel

Unter Argon wurden 409 mg (1.0 mmol) Pentathiepan 154 und 22.3 mg (169 μ mol) Natriumthiophenolat in 2.0 ml abs. Aceton 16.5 h unter Rückfluß gekocht; tief rotbraune Färbung nach 5 min durch Polysulfid-anionen. Nach 16.5 h wurde bei Raumtemp. abrotiert und wie unter Kap.15.3 beschrieben aufgearbeitet: 161 mg (855 μ mol) Dithiobutyrolacton 159 mit Schmp. 39–41°C.

200 mg (1.06 mmol) 159 wurden mit ca. 2 g RANEY-Nickel in 50 ml Ethanol 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren vom Katalysator und Entfernen des Lösungsmittels destillierten bei 165–170°C(Bad)/760 Torr 72 mg (53%) farblores 2,2,4-Trimethylpentan-3-on, $n_D^{22} = 1.4051$ (Lit.109: $n_D^{25} = 1.4046$).

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.04$ (d, $CH(\underline{CH}_3)_2$, $J_{H,H} = 6.5$ Hz), 1.16 (s, $C(CH_3)_3$), 3.14 (sept, $\underline{CH}(CH_3)_2$, $J_{H,H} = 6.5$ Hz).

3,3,5,5-Tetramethyl-4-thioxo-dithio- γ -butyrolacton (161) aus 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dithion (155)

Unter Argon reagierten 2.08 g (12.07 mmol) 155, 387 mg (12.07 mmol "S") Schwefelblüte und 42.3 mg (320 μ mol; 2.7 mol% "S") Natriumthiophenolat in 10 ml abs. Aceton 4 h bei Raumtemp.; der Schwefel als Bodenkörper hatte sich

nach 12 h gelöst. Abziehen des Lösungsmittels und Vakuumdestillation des roten Öls führten zu 1.35 g (55%) 161 als rotoranges Öl mit Sdp. 122°C/15 Torr.

(112) 5.182 mg Substanz, 2.700 mg H₂O, 8.995 mg CO₂;
2.030 mg Substanz, 5.960 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₈H₁₂S₃ Ber. C 47.01 H 5.92 S 47.07

(204.37) Gef. C 47.37 H 5.83 S 47.06

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.57, 1.79 (2s, 2 C(CH₃)₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 266.4 (s, C-4), 243.6 (s, C-2); 77.2, 70.4 (2s, C-3 und C-5), 33.3 (q, 4 CH₃).

MS (70 eV/100°C): m/z = 204 (M⁺, 100%), 188 (24%), 171 (M⁺-SH, 21%), 128 (35%), 113 (26%), 86 ((CH₃)₂C=C=S⁺, 63%), 71 (35%), 59 (37%).

UV/VIS (Cyclohexan): λ_{max} (log ε) = 481 (1.544), 306 (4.107), 237 nm (3.857).

IR (KBr): ν = 2975 m, 2927 schw, 2859 sschw, 1460 m, 1449 m, 1382 sschw, 1372 sschw, 1360 m, 1348 sschw, 1251 m, 1227 m, 1173 st, 1071 sst, 1018 schw, 968 schw, 903 schw, 849 schw, 678 schw.

17 cis- und trans-2,5-Di-tert-butyl-1,3,4-Δ³-thiadiazolin

17.1 Darstellung

2,5-Di-tert-butylthiadiazolidin

In 21.0 g (244 mmol) Pivalinaldehyd (70%-proz. in tert-Butanol) wurden bei -20°C 10 min H₂S-Gas eingeleitet. Unter weiterer Kühlung und Gaseinleitung wurden in 2 h 5.9 ml (122 mmol) Hydrazinhydrat zugetropft. Das erstarrte Rohprodukt wurde in Methylenchlorid gelöst, über MgSO₄ getrocknet und vom

Lösungsmittel bei Raumtemp. i.Vak. befreit, bei Raumtemp. in Pentan gelöst und bei -78°C kristallisiert: 19.3 g (78%) 2,5-Di-tert-butylthiadiazolidin in farblosen, feinen Kristallen.

Bei Raumtemp. bildete sich langsam unter H_2S -Abspaltung das Pivalin-aldazin.

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) der beiden 2,5-Di-tert-butylthiadiazolidine: δ = 1.00 (s, 2- und 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.45 (breites s, 2 NH), 4.36 (s, H-2 und H-5).

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) des Pivalin-aldazins: δ = 1.13 (s, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.58 (s, 2 $-\text{CH}=\text{N}-$).

Dehydrierung

In 225 ml Pentan wurden 8.80 g (43.4 mmol) 2,5-Di-tert-butylthiadiazolidin gelöst und auf -78°C gekühlt. Trotz teilweisen Auskristallisierens wurden 7.90 g (45.6 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester zugesetzt und 1 Tag bei -20°C und 3 d bei 5°C aufbewahrt; Hydrazodicarbonsäure-diethylester kristallisierte in langen, feinen Nadeln, die abgesaugt und mit Pentan gewaschen wurden. Nach Einrotieren des Filtrats wurde ein gelbes Öl erhalten; Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigester 5:1) ergab 8.20 g (95%) Thiadiazolin (1.Fraktion) als Isomerengemisch (trans:cis 84:16) mit Schmp. $63.5-65.5^{\circ}\text{C}$. Schonende Umkristallisation aus Methanol führte zum reinen trans-2,5-Di-tert-butyl-thiadiazolin (trans-23) in farblosen, glänzenden Plättchen mit Schmp. $72-72.5^{\circ}\text{C}$ (Lit.11: $62-63^{\circ}\text{C}$).

(006/a)	3.829 mg Substanz, 3.460 mg H ₂ O, 8.472 mg CO ₂ ;								
	3.880 mg Substanz, 0.508 ml N ₂ bei 26°C/713 Torr;								
	7.853 mg Substanz, 7.820 ml 0.005 M Ba(ClO ₄) ₂ .								
C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S	Ber.	C	59.95	H	10.06	N	13.98	S	16.01
(200.34)	Gef.	C	60.38	H	10.11	N	14.02	S	15.96

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.06$ (s, 2- und 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.90 (s, H-2 und H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 111.1$ (d, C-2 und C-5), 37.1 (s, 2 $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 27.0 (q, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) des Isomerengemischs ergaben sich für das cis-Isomere folgende δ_{H} : $\delta = 1.15$ (s, 2- und 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.55 (s, H-2 und H-5).

17.2 Kinetik des Zerfalls des trans-Thiadiazolins

Die Messung des trans-Thiadiazolin-Zerfalls wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch im verschlossenen NMR-Rohr vorgenommen. In regelmäßigen Zeitabständen wurden Spektren angefertigt; anhand der Maschinenintegrale bestimmte ich die Abnahme des Thiadiazolins (s δ 5.38 in C_6D_6) und gleichzeitige Zunahme des cis-2,5-Di-tert-butylthiirans (25) (s δ 2.84 in C_6D_6). Beide wurden in Prozent der Summe für jeden Meßpunkt aufgeschlüsselt; es wurde nach Gl. (3) ausgewertet.

Tab.26. Zerfall von 0.73 M trans-23 bei $80 \pm 0.03^\circ\text{C}$ in C_6D_6

t (min)	% Thiiran	$\ln[\text{A}^0]/[\text{A}^t]$	t (min)	% Thiiran	$\ln[\text{A}^0]/[\text{A}^t]$
0	100	0	137	42.6	0.853
20	86.6	0.144	169	35.1	1.047
42	74.8	0.290	201	28.1	1.269
62	65.2	0.428	261	18.6	1.682
84	56.6	0.569	321	11.7	2.146
106	49.8	0.697	381	8.4	2.477
			18 h	0.0	

Die 80°C -Messung in C_6D_6 (Tab.26) wurde nach vier Halbwertszeiten abgebrochen. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden wurde $k_1 = 1.08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ er-

mittelt. Abb. 20 illustriert die Qualität der Anpassung an die Messpunkte. Die gleiche Auftragung für die bei 100°C in (D₂)Tetrachlorethan durchgeführte Stickstoff-Extrusion (Tab.27) führte zu einem stark gekrümmten, mit zunehmender Reaktionszeit abflachenden Graphen.

Tab.27. Zerfall von 0.87 M trans-23 bei 100 ± 0.05°C in (D₂)Tetrachlorethan

t (min)	% Thiiran	$\ln[A^0]/[A^t]$	t (min)	% Thiiran	$\ln[A^0]/[A^t]$
0	100	0	40	14.3	1.945
5	70.1	0.355	55	8.2	2.501
10	50.6	0.681	70	5.8	2.847
20	30.0	1.204	85	4.4	3.124
30	19.3	1.645	100	4.3	3.147
			8 h	0.0	

17.3 2,5-Di-tert-butyl-1,3,4-thiadiazol (173)

401 mg (2.0 mmol) trans-Thiadiazolin 38 wurden in 5.0 ml Pentan bei 0°C mit 239 mg (2.20 mmol) tert-Butylhypochlorit versetzt. Nach 30 min bei 25°C verschwand die Gelbfärbung. Abrotieren des Lösungsmittels hinterließ farblosen Feststoff, der bei 60°C/19 Torr sublimierte: 356 mg (92%) 173 in farblosen Nadeln mit Schmp. 96-97°C.

(057) 4.093 mg Substanz, 3.320 mg H₂O, 9.148 mg CO₂;
2.205 mg Substanz, 0.280 ml N₂ bei 23°C/723 Torr;
6.945 mg Substanz, 6.990 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₁₀H₁₈N₂S Ber. C 60.56 H 9.15 N 14.13 S 16.17

(198.33) Gef. C 60.99 H 9.05 N 13.93 S 16.13

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (s, 2- und 5-C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 179.6 (s, C-2 und C-5), 36.2 (s, 2 C(CH₃)₃), 31.1 (q,



MS (70 eV/100.120°C): $m/z = 198$ (M^+ , 27%), 183 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100%), 57 (C_4H_9^+ , 19%), 41 (CH_3CN^+ , 34%).

17.4 1.3-Dipolare Cycloadditionen des Thiocarbonyl-ylids 24

17.4.1 Thione

trans-2,5-Di-tert-butyl-4,4-diphenyl-1,3-dithiolan (175)

332 mg (1.67 mmol) TBP wurden mit 339 mg (1.69 mmol) trans-Thiadiazolin 23 in 17 ml abs. Benzol gelöst und 12 h unter Rückfluß gekocht; die Blaufärbung des Thioketons war nahezu verschwunden. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurden 184 mg 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Standard zugewogen. Die ^1H -NMR-Standardanalyse in CDCl_3 gründet sich auf die Singulets bei δ 4.41 und 4.69 und ergab 1.47 mmol (88%) 175. Umkristallisation des hellblauen Rohprodukts aus Methanol führte zu 347 mg (56%) farblosen Nadeln mit Schmp. 126-126.5°C.

(010) 3.183 mg Substanz, 2.290 mg H_2O , 8.657 mg CO_2 ;
5.315 mg Substanz, 5.750 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{S}_2$ Ber. C 74.54 H 8.16 S 17.30

(370.60) Gef. C 74.22 H 8.05 S 17.30

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.86, 0.96$ (2s, 2- und 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.41, 4.69 (2s, H-2 und H-5), 7.24 (s, verbreitert, C_6H_5), 7.16-7.98 (m, 5 arom. H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 144.4, 142.4$ (2s, 2 Phenyl-C); 131.6, 128.4, 127.4, 127.1, 126.7, 126.4 (6d, Phenyl-CH); 75.2 (d, C-5), 68.0 (s, C-4), 61.7 (d, C-2), 37.1, 36.9 (2s, 2 $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 30.2, 26.9 (2q, 2 $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$).

MS (70 ev/70°C): m/z = 370 (M^+ , 4%), 313 (M^+ - t-Bu, 18%), 269 (M^+ - t-BuCHS, 64%), 257 (31%), 236 (M^+ - t-BuCHS₂, 82%), 221 ($C_{17}H_{17}^+$, (C_6H_5)₂C⁺CH=C(CH₃)₂, 100%), 211 (32%), 143 (68%), 105 (40%), 102 (t-BuCHS⁺, 43%), 91 ($C_7H_7^+$, 73%), 59 (32%), 57 ($C_4H_9^+$, 56%).

2,5-trans-Di-tert-butyl-4-spiro(10'-thioxanthan)-1,3-dithiolan (176)

228 mg (999 μ mol) Thioxanthion wurden mit 200 mg (998 μ mol) trans-Thiadiazolin 23 in 10 ml abs. Benzol gelöst und 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach beendeter Reaktion (keine weitere N₂-Entwicklung) war die Grünfärbung des Thioketons nahezu verschwunden. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurden 167 mg 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Standard zugewogen. Die ¹H-NMR-Standardanalyse in CDCl₃ gründete sich auf die Singulets bei δ 4.28 und 4.40: 988 μ mol (99%) an 176. Umkristallisation des hellgrünen Rohprodukts aus Methanol führte zu 328 mg (82%) 176 in großen, klaren, hellgelben Kristallen mit Schmp. 129°C.

(008) 3.843 mg Substanz, 2.410 mg H₂O, 9.676 mg CO₂;
4.617 mg Substanz, 6.920 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₂₃H₂₈S₃ Ber. C 68.95 H 7.04 S 24.01

(400.65) Gef. C 68.71 H 7.02 S 24.03

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.66, 1.22 (2s, 2- und 5-C(CH₃)₃), 4.28, 4.40 (2s, H-2 und H-5), 6.90-7.33 (m, 6 arom. H), 8.12-8.58 (m, 2 arom. H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 134.4, 134.1, 131.4, 127.7 (4s, 4 arom. C), 133.8, 131.9, 127.4, 127.3, 125.1, 125.0, 124.8, 124.3 (8d, 8 arom. CH), 80.1 (d, C-5), 71.2 (s, C-4), 62.5 (d, C-2), 38.1, 36.3 (2s, 2 C(CH₃)₃), 29.9, 27.5 (2q, 2 C(CH₃)₃).

MS (70 ev/90–100°C): $m/z = 400$ (M^+ , 1%), 298 ($M^+ - t\text{-BuCHS}$, 27%), 266 ($M^+ - t\text{-BuCHS}_2$, 91%), 251 ($C_{17}H_{15}S^+$, 100%), 241 (73%), 221 (55%), 102 ($t\text{-BuCHS}^+$, 63%), 59 (47%), 57 ($C_4H_9^+$, 45%).

17.4.2 C=C-Dipolarophile

trans-2,5-Di-tert-butylthiolan-3,3,4,4-tetracarbonitril (trans-165)

212 mg (1.06 mmol) trans-23 wurden mit 135 mg (1.05 mmol) TCNE in 10 ml abs. Benzol 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abrotieren des Solvens nahm man die $^1\text{H-NMR}$ -Standardanalyse (s, δ 3.93) in CDCl_3 mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan vor: 1.03 mmol (98%) trans-165. Umkristallisation aus Methanol führte zu 261 mg (83%) farblosen Kristallen mit Schmp. 144°C (Lit.11: 144.5–145.5°C).

(009) 3.463 mg Substanz, 2.070 mg H_2O , 8.148 mg CO_2 ;
2.295 mg Substanz, 0.388 ml N_2 bei 25°C/730 Torr;
8.503 mg Substanz, 5.670 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$	Ber.	C	63.96	H	6.71	N	18.65	S	10.67
(300.42)	Gef.	C	64.21	H	6.69	N	18.60	S	10.69

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (s, 2- und 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.93 (s, H-2 und H-5).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 110.1$, 109.5 (2s, 2 CN), 60.0 (d, C-2 und C-5), 51.2 (s, C-3 und C-4), 35.6 (s, 2 $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 28.2 (q, 2 $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$).

MS (70 eV/30°C): $m/z = 300$ (M^+ , <1%), 285 ($M^+ - \text{CH}_3$, 4%), 119 (34%), 92 (52%), 57 (C_4H_9^+ , 100%).

cis-2,5-Di-tert-butylthiolan-3,3,4,4-tetracarbonitril (cis-165)

10.6 g (52.9 mmol) Thiadiazolin-Gemisch (87% trans- und 13% cis-23) wurden mit 1.05 g (8.20 mmol) TCNE in 10 ml abs. THF gelöst. Da nach 10 d bei +2°C noch keine Reaktion eingetreten war ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle), wurde 48 h bei 20°C

aufbewahrt. Nach Abrotieren zeigte das ^1H -NMR-Spektrum, daß das Singulett des cis-Thiadiazolins bei δ 5.55 verschwunden war; dafür traten zwei neue Singulettts bei δ 3.71 und 3.93 auf. cis- (s bei δ 2.84) und trans-Thiiran (s bei δ 2.60) wurden nicht beobachtet. Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Methylenchlorid 1:1) führte zu drei Fraktionen, die aus Methanol umkristallisiert wurden: 5.93 g (64% des Einsatzes) trans-Thiadiazolin (R_f 0.75), 151 mg trans-165 (R_f 0.51) in farblosen Kristallen mit Schmp. 144°C und 1.53 g (74% des eingesetzten cis-23) cis-165 (R_f 0.42), Schmp. $119-120^\circ\text{C}$. Analyse und Spektren von cis-165:

(043/1) 3.750 mg Substanz, 2.280 mg H_2O , 8.791 mg CO_2 ;
1.688 mg Substanz, 0.286 ml N_2 bei $25^\circ\text{C}/728$ Torr;
7.280 mg Substanz, 4.860 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$ Ber. C 63.96 H 6.71 N 18.65 S 10.67

(300.42) Gef. C 63.98 H 6.80 N 18.59 S 10.70

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.34 (s, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.71 (s, H-2 und H-5).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 111.6, 110.0 (2s, 2 CN), 63.8 (d, C-2 und C-5), 51.1 (s, C-3 und C-4), 35.1 (s, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.6 (q, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

MS (70 eV/ 50°C): m/z = 300 (M^+ , <1%), 285 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 3%), 119 (75%), 92 (92%), 57 (C_4H_9^+ , 100%).

trans-2,5-Di-tert-butylthiolan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (170a)

1.09 g (5.44 mmol) trans-23 wurden mit 864 mg (5.99 mmol) Fumarsäur-dimethylester in 5.0 ml abs. THF 18 h rückflußgekocht. Nach Abrotieren kristallisierten aus Methanol 1.54 g (89%) 170a in feinen Nadeln, Schmp. 77°C .

(030/1) 4.035 mg Substanz, 3.190 mg H_2O , 8.877 mg CO_2 ;
8.341 mg Substanz, 5.280 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$C_{16}H_{28}O_4S$ Ber. C 60.72 H 8.92 S 10.13

(316.45) Gef. C 60.72 H 8.85 S 10.15

1H -NMR ($CDCl_3/C_6D_6$): δ = 0.95 (s, 2- und 5- $C(CH_3)_3$), 3.47 (s, 2 OCH_3), 3.16, 3.75 (AA'XX' mit LAOCOON simuliert, $J_{2,3} = J_{4,5} = 10.3$ Hz, $J_{3,4} = 11.5$ Hz, $J_{2,4} = J_{3,5} = -0.1$ Hz, $J_{2,5} = 0.0$ Hz, H-3,4 und H-2,5).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 173.1, (s, 2 $C=O$), 60.0 (d, C-2 und C-5), 55.7 (d, C-3 und C-4), 52.1 (q, 2 OCH_3), 34.5 (s, 2 $C(CH_3)_3$), 27.4 (q, 2 $C(CH_3)_3$).

MS (70 eV/20–30°C): m/z = 316 (M^+ , 14%), 285 ($M^+ - OCH_3$, 5%), 259 ($M^+ - C_4H_9$, 19%), 227 (53%), 143 ($C_6H_7O_4^+$, 100%), 57 ($C_4H_9^+$, 56%).

In einem unabhängigen Versuch gründete sich die 1H -NMR-Standardanalyse in C_6D_6 mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan auf das m bei δ 3.61–3.86 für H-2 und H-5. Im abgeschmolzenen NMR-Rohr reagierten 41.78 mg (208.5 μ mol) trans-23, 35.08 mg (243.4 μ mol) Fumarsäure-dimethylester und 266.5 mg (1.587 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.2 ml C_6D_6 16 h bei 80°C. Im 1H -NMR-Spektrum war kein Thiadiazolin mehr erkennbar, es wurden 202.2 μ mol (97%) 170a erhalten.

trans-2,5-Di-tert-butylthiolan-cis-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (170c)

1.00 g (4.99 mmol) trans-23 wurden mit 821 mg (5.69 mmol) Maleinsäure-dimethylester in 5.0 ml abs. THF 18 h unter Rückfluß gekocht. Aus 5 ml Methanol kristallisierten 526 mg (33%) trans,cis,cis-Form 170c in feinen Kristallen mit Schmp. 119°C.

(045/1) 3.495 mg Substanz, 2.800 mg H_2O , 7.804 mg CO_2 ;

8.972 mg Substanz, 5.700 ml 0.005 M $Ba(ClO_4)_2$.

$C_{16}H_{28}O_4S$ Ber. C 60.72 H 8.92 S 10.13

(316.45) Gef. C 60.94 H 8.96 S 10.18

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$): δ = 0.96, 0.99 (2s, 2- und 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.47, 3.54 (2s, 3- und 5- OCH_3), 2.91, 3.22, 3.46, 4.22 (ABCD mit LAOCOON simuliert, $J_{2,3}$ = 5.3 Hz, $J_{3,4}$ = 5.8 Hz, $J_{4,5}$ = 9.3 Hz, $J_{2,5}$ = $J_{3,5}$ = 0.0 Hz, $J_{2,4}$ = 0.01 Hz, H-4, H-2, H-3, H-5).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 171.7, 171.1 (2s, 2 C=O), 62.0, 58.4 (2d, C-2 und C-5), 54.7, 52.3 (d, C-3 und C-4), 52.0, 51.5 (2q, 2 OCH_3), 35.1, 33.6 (2s, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.7, 27.4 (2q, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).
 MS (70 eV/40–50°C): m/z = 316 (M^+ , 22%), 285 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 8%), 259 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 100%), 204 (19%), 143 ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4^+$, 30%), 57 (C_4H_9^+ , 61%).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Standardanalyse gründet sich auf das d bei δ 4.51 für H-5 von 170c und auf das 2H-s der Ring-Protonen bei δ 2.81 für cis-2,3-Di-tert-butylthiiran (25). Im abgeschmolzenen $^1\text{H-NMR}$ -Rohr reagierten 42.91 mg (214.2 μmol) trans-23, 37.52 mg (261.0 μmol) Maleinester und 20.32 mg (121.1 μmol) Tetrachlorethan in 0.4 ml C_6D_6 16 h bei 80°C. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war kein Thiadiazolin mehr erkennbar; es wurden 92.1 μmol (43%) 170c und 122.1 μmol (57%) cis-2,3-Di-tert-butylthiiran nachgewiesen.

Konkurrenzkonstante von Fumarsäure-/Maleinsäure-dimethylester um das trans-Di-tert-butyl-thiocarbonyl-ylid

In drei Versuchen wurde die Konkurrenzkonstante von Fumarsäure-/Maleinsäure-dimethylester um trans-24 ermittelt. Im 10 ml Rundkolben wurde trans-23 mit Fumarsäure- und Maleinsäureester - Tab.28 enthält die mmole - 18 h auf 80°C erhitzt; angesichts des großen Dipolarophil-Überschusses wurde auf ein Solvens verzichtet. Die überschüssigen Dipolarophile wurden bei 40°C/10⁻³ Torr aus dem Kugelrohr abdestilliert. Nach Zuwaage von 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Standard wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in C_6D_6 aufgenommen; die Standardanalyse

gründet sich auf das d bei δ 4.51 (H-5 von 170c) und auf das m bei δ 3.79-3.95 (H-2 und H-5 von 170a). In Vorversuchen wurden die Nachweisgrenzen in künstlichen Gemischen bestimmt: 2% 170a ließen sich in 170c nachweisen; umgekehrt liegt die Nachweisgrenze von 170c neben 170a bei 1%. Die Konkurrenzkonstante errechnet sich nach Gl. (17). Tab.28 bietet die Ergebnisse.

Tab.28. Konkurrenzversuche von Fumarsäure- und Maleinsäure-dimethylester gegenüber trans-24

Versuch	1	2	3
mmol Thiadiazolin	2.036	1.012	1.017
mmol Fumarester	3.060	1.220	1.274
mmol Maleinester	17.319	15.064	14.716
mmol <u>170a</u> (%)	1.856 (91.1)	0.835 (82.5)	0.831 (81.7)
mmol <u>170c</u> (%)	0.168 (8.3)	0.164 (16.2)	0.168 (16.5)
Ges.Ausb. (%)	(99.4)	(98.7)	(98.2)
$\kappa =$	95	105	92

trans-2,5-Di-tert-butyl-trans-3,4-dicyanthiolan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (167a) und (167b)

1.10 g (5.49 mmol) trans-23 wurden mit 1.16 g (6.00 mmol) Dicyanfumarsäure-dimethylester (DCFE) in 10 ml abs. THF gelöst und 48 h rückflußgekocht. Nach Einrotieren wurde in Methylenchlorid aufgenommen, vom überschüssigen DCFE abfiltriert und eingedampft. Aus Methanol kristallisierten 1.15 g farbloses Cycloaddukt mit Schmp. 155.5°C; vermutlich handelt es sich um die trans,trans-Konfiguration 167b. PDC des Mutterlaugen-Rückstands (Cyclohexan/Essigester 7:3) führte zu 251 mg (12%) farblosem, kristallinem Cycloaddukt mit Schmp. 151.5°C (R_f 0.48) und zu 277 mg mit Schmp. 155.5°C (R_f 0.32). Zusammen ergab dies 71% 167b mit Schmp. 155.5°C und 12% mit Schmp. 151.5°C;

letzterem Isomeren wäre die cis,trans,cis-Konfiguration 167a zuzuordnen. Die Analysenpräparate wurden aus Methanol umkristallisiert.

Addukt mit Schmp. 155.5°C (167b)

(015/1) 3.965 mg Substanz, 2.560 mg H₂O, 8.605 mg CO₂;
3.621 mg Substanz, 0.245 ml N₂ bei 25°C/725 Torr;
9.030 mg Substanz, 5.020 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₁₈H₂₆N₂O₄S Ber. C 58.99 H 7.15 N 7.64 S 8.75

(366.47) Gef. C 59.23 H 7.22 N 7.39 S 8.91

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15 (s, 2- und 5-C(CH₃)₃), 3.84 (s, 3- und 4-OCH₃),
4.28 (s, H-2 und H-5).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.0 (s, 2 C=O), 113.4 (s, 2 CN), 62.0 (s, C-3 und
C-4), 59.0 (d, C-2 und C-5), 54.6 (q, 2 OCH₃), 35.1 (s,
2 C(CH₃)₃), 28.5 (q, 2 C(CH₃)₃).

Addukt mit Schmp. 151.5°C (167a)

(015/2) 3.626 mg Substanz, 2.320 mg H₂O, 7.864 mg CO₂;
3.652 mg Substanz, 0.250 ml N₂ bei 24°C/718 Torr;
9.170 mg Substanz, 5.020 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₁₈H₂₆N₂O₄S Ber. C 58.99 H 7.15 N 7.64 S 8.75

(366.47) Gef. C 59.19 H 7.16 N 7.43 S 8.78

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10 (s, 2- und 5-C(CH₃)₃), 3.92 (s, 3- und 4-OCH₃),
4.68 (s, H-2 und H-5).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.4 (s, 2 C=O), 115.5 (s, 2 CN), 62.0 (s, C-3 und
C-4), 61.5 (d, C-2 und C-5), 54.5 (q, 2 OCH₃), 35.2 (s,
2 C(CH₃)₃), 28.4 (q, 2 C(CH₃)₃).

Die ¹H-NMR-Standardanalyse gründet sich auf das s bei δ 4.68 für 2,5-H von 167a und auf das s 4.28 für 2,5-H von 167b. Im abgeschmolzenen ¹H-NMR-Rohr

reagierten 43.19 mg (215.6 μmol) trans-23, 52.12 mg (268.5 μmol) DCFE und 26.13 mg (155.7 μmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan (Standard, δ 5.92) in 0.35 ml CDCl_3 48 h bei 60°C. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war kein Thiadiazolin mehr erkennbar; es wurden 49.6 μmol (23%) 167a und 166.0 μmol (77%) 167b gefunden.

trans-2,5-Di-tert-butyl-cis-3,4-dicyanthiolan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (167e)

353.2 mg (1.76 mmol) trans-23 wurden mit 375.9 mg (1.94 mmol) Dicyanmaleinsäure-dimethylester in 2.0 ml abs. Toluol 60 min unter Rückfluß gekocht. Das nach Abrotieren erhaltene farblose Öl wurde der Standardanalyse mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan unterworfen. In CDCl_3 gründet sich diese auf das 2H-s bei δ 4.68 von 167a, auf das 1H-s bei δ 4.52 von 167e und auf das 2H-s bei δ 4.28 von 167b; es wurden 88.1 μmol (5%) 167a, 458.1 μmol (26%) 167b und 1.216 mmol (69%) 167e nachgewiesen.

Die Kristallisation des farblosen Öls aus Methanol führte zu einer Mischfraktion unter Anreicherung von 167e in der Mutterlauge. Wiederholte Umkristallisation des Mutterlaugen-Rückstands aus Methanol führte zu 151 mg (23%) farblosem, kristallinen trans,cis,cis-Addukt 167e mit Schmp. 83–84°C.

(111) 4.383 mg Substanz, 2.790 mg H_2O , 9.524 mg CO_2 ;
 3.245 mg Substanz, 0.229 ml N_2 bei 25°C/706 Torr;
 9.600 mg Substanz, 5.250 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ Ber. C 58.99 H 7.15 N 7.64 S 8.75
 (366.47) Gef. C 59.29 H 7.12 N 7.51 S 8.77

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.12, 1.15 (2s, 2- und 5-C(CH_3)₃), 3.84, 3.86 (2s, 3- und 4-OCH₃), 4.16, 4.52 (2s, H-2 und H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 164.4, 161.8 (2s, 2 C=O), 115.2, 1134.8 (2s, 2 CN),
 63.3, 61.1 (2s, C-3 und C-4), 62.1, 59.6 (2d, C-2 und C-5),

54.9, 54.1 (2q, 2 OCH₃), 35.3, 35.1 (2s, 2 C(CH₃)₃), 28.8, 28.4 (2q, 2 C(CH₃)₃).

Konkurrenzkonstante von DCFE/DCME um das trans-2,5-Di-tert-butyl-thiocarbonyl-ylid

Unter Lichtabschluß und Argon isomerisierten 655.5 mg (3.376 mmol) DCFE in 5 ml abs. Acetonitril während 24 h bei 80°C; dies führte zu 368 µmol DCME und 3008 µmol DCFE. Zu dieser Lösung wurden bei 80°C 364.0 mg (1.817 mmol) Thiazolidin trans-23 gelöst in 6 ml abs. Acetonitril auf einmal zugesetzt und weitere 48 h auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abrotiert, 174.6 mg (1.04 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan zugewogen, in 3 ml CDCl₃ aufgenommen und vom schwer löslichen DCFE abfiltriert. Die ¹H-NMR-Standardanalyse des Filtrats gründete sich auf das 2H-s bei δ 4.68 von 167a, auf das 2H-s bei δ 4.28 von 167b und auf das 1H-s bei δ 4.52 von 167e; es wurden 292 µmol (16.1%) 167a, 1.501 mmol (82.6%) b und 19.4 µmol (1.1%) e nachgewiesen.

trans,trans,trans-3,4-Bis(trifluormethyl)-2,5-di-tert-butylthiolan-3,4-dicarbonitril (172b)

Unter Lichtabschluß wurden 761 mg (3.80 mmol) trans-23 mit 975 mg (4.55 mmol) trans-1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitril (trans-BTE) in 4.0 ml abs. THF gelöst und 36 h unter Rückfluß gekocht. Die zunächst gelbe Reaktionslösung hatte sich entfärbt; die N₂-Entwicklung war beendet. Nach Einrotieren kristallisierten aus Methanol 1.12 g (76%) 172b in großen, derben Rauten mit Schmp. 93-94°C.

(054/1)

4.196 mg Substanz, 1.980 mg H₂O, 7.689 mg CO₂;

3.012 mg Substanz, 0.198 ml N₂ bei 23°C/733 Torr.

C₁₆H₂₀F₆N₂S Ber. C 49.73 H 5.22 N 7.25

(386.40) Gef. C 50.01 H 5.28 N 7.31

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 2- und 5-C(CH₃)₃), 3.51 (s, H-2 und H-5).

¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -62.4 (s, 3 und 4-CF₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 121.9 (q, 3- und 4-CF₃, J_{CF} = 293 Hz), 111.7 (s, 2 CN),
62.2 (q, C-3 und C-4, J_{CF} = 15 Hz), 58.9 (d, C-2 und C-5),
37.0 (s, 2 C(CH₃)₃), 29.1 (q, 2 C(CH₃)₃).

MS (70 eV/20-30°C): m/z = 386 (M⁺, <1%), 371 (M⁺ - CH₃, 5%), 57 (C₄H₉⁺, 100%),
41 (12%).

Die ¹H-NMR-Standardanalyse gründete sich auf das 2H-s bei δ 3.51 für H-2 und H-5 von 172b und auf das 18H-s bei δ 1.45 für 2,3-Di-tert-butyl-1,3,4-thiadiazol (173). Im abgeschmolzenen ¹H-NMR-Rohr reagierten 46.14 mg (230.3 μmol) trans-23, 65.51 mg (306.0 μmol) trans-BTE und 37.12 mg (221.1 μmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.35 ml CDCl₃ 36 h bei 60°C. Im ¹H-NMR-Spektrum war kein Thiadiazolin mehr erkennbar; ich analysierte 211.9 μmol (92%) 172b und 11.5 μmol (5%) 173.

trans,cis,cis-3,4-Bis(trifluormethyl)-2,5-di-tert-butylthiolan-3,4-dicarbonitril (172c)

Die Cycloaddition vollzog sich quantitativ; beschrieben wird der Versuch mit der höchsten Ausbeute an cis-BTE-Cycloaddukt.

Unter Lichtabschluß reagierten im abgeschmolzenen ¹H-NMR-Rohr 44.5 mg (222.1 μmol) trans-23 und 81.00 mg (378.4 μmol) cis-1,2-Bis(trifluormethyl)-ethylen-1,2-dicarbonitril (cis-BTE sterische Reinheit 99.5%; GC-Analyse) in 0.35 ml C₆D₆ 1.5 h bei 100°C. Die ¹H-NMR-Standardanalyse mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan gründete sich auf das 2H-s bei δ 3.51 von 172b und auf das 1H-s bei δ

4.20 von 172c. Die Integrale zeigten 31.1 μmol (14%) 172b und 191.0 μmol (86%) 172c an. Das ^{19}F -NMR-Spektrum verrät Isomerisierung des überschüss. Dipolarophils: cis-BTE/trans-BTE 78:22. Die Analyse und NMR-Daten des cis-Cycloaddukts 172c wurden vom öligen, durch Destillation nicht trennbaren Gemisch gewonnen.

(063) 4.960 mg Substanz, 2.260 mg H_2O , 9.095 mg CO_2 ;
3.086 mg Substanz, 0.200 ml N_2 bei $25^\circ\text{C}/729$ Torr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$ Ber. C 49.73 H 5.22 N 7.25

(386.40) Gef. C 50.04 H 5.10 N 7.12

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.24, 1.26$ (2s, 2- und 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.80, 4.20 (2s, H-2 und H-5).

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -58.6, -59.8$ (2q, 3- und 4- CF_3 , $J_{\text{CF}} = 13.8$ Hz).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 121.8, 121.2$ (2q, 3- und 4- CF_3 , $J_{\text{CF}} = 289$ Hz), 112.7 (s, 2 CN), 63.4, 59.6 (2q, C-3 und C-4, $J_{\text{CF}} = 30$ Hz), 59.8, 55.1 (2d, C-2 und C-5), 36.4, 35.9 (2s, 2 $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 29.5, 28.8 (2q, 2 $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$).

17.4.3 Redoxreaktionen

a) Unter Lichtabschluß und Argonatmosphäre reagierten im zugeschmolzenen ^1H -NMR-Rohr 43.33 mg (216.3 μmol) trans-23 mit 61.40 mg (286.8 μmol) cis-BTE in 0.35 ml CDCl_3 12 h bei 60°C . Beim Erkalten kristallisierten aus der wasserklaren Lösung feine, farblose Nadeln. Mit Hexamethylbenzol als internem Standard (18H-s bei δ 2.17) zeigte die Standardanalyse 209.8 μmol (98%) 173 (18H-s bei δ 1.45) an.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum lehrte, daß das überschüss. cis-BTE (s bei δ -59.2) zu 90% zum trans-BTE (s bei δ -62.2) isomerisiert war; ein d bei δ -68.2 mit einer FH-Kopplung von $J_{\text{FH}} = 6.1$ Hz ist der meso- und/oder DL-Form des Dihy-

dro-BTE's zuzuordnen.

Nach Zusatz von 0.5 ml Pentan kristallisierte mehr Dihydro-BTE aus; nochmalige Umkristallisation aus Chloroform führte zu 24.1 mg (52%) farblosen Nadeln mit stechendem Geruch. Da die Verbindung bei 70°C (Normaldruck) sublimiert, wurde der Schmp. 103-104°C in der geschlossenen Kapillare bestimmt. Es gelang nicht, die Verbindung analysenrein zu erhalten.

(058) 5.504 mg Substanz, 0.450 mg H₂O, 6.425 mg CO₂;
4.098 mg Substanz, 0.440 ml N₂ bei 24°C/726 Torr.

C₆H₂F₆N₂ Ber. C 33.35 H 0.93 N 12.96

(216.09) Gef. C 31.86 H 0.91 N 11.79

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.91 (q, J_{HF} = 5.8 Hz).

¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -68.2 (d, 2 CF₃, J_{HF} = 6.1 Hz). Der kleine Unterschied in J_{FF} im ¹H- und ¹⁹F-Spektrum ist mit der Aufnahme auf verschiedenen NMR-Geräten erklärbar. Die Lage des q im ¹H-NMR-Spektrum ist konzentrationsabhängig. Durch Zusatz eines Tropfens D₂O und katalytischer Mengen DABCO findet H,D-Austausch statt und das q verschwindet.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 121.0 (q, 2 CF₃, J_{CF} = 283 Hz), 115.5 (s, 2 CN), 36.0 (q, 2 CH, J_{CF} = 34.4 Hz) unter Breitbandentkopplung.

MS (70 eV/20-30°C): m/z = 216 (M⁺, <1%), 197 (M⁺ - F, 10%), 196 (M⁺ - HF, 10%), 177 (C₆H₄N₂⁺, 13%), 147 (M⁺ - CF₃, 71%), 127 (34%), 69 (CF₃⁺, 100%), 20 (HF⁺, 30%).

b) Im ¹H-NMR-Rohr wurden unter Lichtabschluß und Argon 53.1 mg (248.0 μmol) cis-BTE mit 32.0 mg (399.4 μmol) 1,4-Cyclohexadien in 0.35 ml CDCl₃ 12 h auf 60°C erhitzt. Unbeschadet des kristallin abgeschiedenen Dihydro-BTE wurde 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dion als Standard zugewogen (12H-s bei δ 1.31) und die Ausbeute an Benzol ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt: 161.2 μmol

(65%). Nach Verdünnen mit 0.5 ml Pentan wurden 28.5 mg (53%) Dihydro-BTE mit Schmp. 103-104°C erhalten. Der analoge Versuch mit 42.3 mg (197.6 μmol) trans-BTE und 26.9 mg (335.7 μmol) 1,4-Cyclohexadien ergab 75% Benzol und 24.2 mg (57%) Dihydro-BTE.

Z u s a m m e n f a s s u n g

1) 2,2-Diphenylthiiran-Lösungen in (D_6)DMSO sind nicht beständig; es bilden sich 1,1-Diphenylethylen und Schwefel. Der Mechanismus des Eigenzerfalls wurde nicht geklärt; die hohe Aktivierungsenthalpie und die negative Aktivierungsentropie stehen im Widerspruch zur beobachteten ersten Reaktionsordnung.

2) In Gegenwart aromatischer und aliphatischer Thione wirkt 2,2-Diphenylthiiran als S-Überträger. Intermediär werden Thioketon-S-sulfide gebildet, deren Existenz durch Abfangreaktionen gesichert wurde. Mit Thionen als Dipolarophil werden Trithioozonide (1,2,4-Trithiolane) gebildet; kinetische Messungen bestätigten die zweite Reaktionsordnung der Thiiran-Entschwefelung mit Thioketonen.

3) Thermolyse der aromatisch substituierten Trithioozonide 84 und 104 ergibt unter Cycloreversion Thion-S-sulfide und Thioketone. Mit aktivierten Acetylenen (Cyclooctin, Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Dicyanacetylen) wurde die Bildung substituierter $3H$ -1,2-Dithiole erreicht; die freigesetzten Thioketone reagierten mit den Acetylenen in (4 + 2)-Cycloadditionen zu 2-Benzothiopyranen, die unabhängig synthetisiert wurden. Mit Adamantanthion als Dipolarophil wurden die aromatisch/aliphatisch substituierten Trithiolane 124 und 125 erhalten. Erneute Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts in Gegenwart von Adamantanthion führte zum stabilen Trithiolan 106, das unabhängig aus 2,2-Diphenylthiiran und Adamantanthion zugänglich ist.

4) Die Umsetzung von Thioketonen mit Schwefel unter Natriumthiophenolat-Katalyse führt zu Tetrathianen und Pentathiepanen. Mit Thiobenzophenon wurde nur das Tetrathian 18 erhalten; die Abwesenheit des Trithiolans 84 beweist, daß das Thion-S-sulfid nicht Zwischenstufe auf dem Bildungsweg der Schwefel-

heterocyclen ist. Mit Adamantanthion und Tetramethylcyclobutanon-3-thion entstanden Pentathiepane und Tetrathiane, wobei Thiophenolat über die Reihe der Polythiolat-anionen die Beziehung zum Schwefelreservoir herstellt. Die S-Heterocyclen der Adamantanreihe waren basenkatalysiert ineinander überführbar. Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

5) NMR-spektroskopisch wurden Konformationsbarrieren (Twist-Sessel-Twist-Ringinversion) der Tetrathiane 149 und 153 zu $\Delta G^* = 15.7$ kcal/mol bestimmt.

6) Über die trans,cis-Isomeren des 2,5-Di-tert-butylthiadiazolins 23 wurden die stereoisomeren Thiocarbonyl-ylide 24 zugänglich. Cycloadditionen mit C=C-Dipolarophilen ergab unter Retention der Konfiguration beider Reaktanten Thiolane. TCNE und cis-24 reagierten zum cis-2,5-Di-tert-butylthiolan-3,3,4,4-tetracarbonitril (cis-165). Die Umsetzungen von trans-24 mit 2,3-Dicyanmaleinsäure-dimethylester sowie mit 2,3-Bis(trifluormethyl)malein-dinitril waren im sterischen Ablauf nicht eindeutig, da die Thiadiazolin-Vorstufe die cis,trans-Isomerisierung des Dipolarophils katalysierte. TBP und Thioxanthion ergaben mit trans-24 1,3-Dithiolane.

7) Der bei 80°C gemessene Eigenzerfall des trans-Thiadiazolins in C_6D_6 gehorchte mit $k_1 = 1.08 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ der ersten Ordnung; als Produkt der conrotatorischen Elektrocyclisierung wurde cis-Thiiran 25 erhalten.

Literaturverzeichnis

1. A.Senning, IUPAC Organic Sulfur Chemistry; R.K.Freidlina, A.E.Skorova, Eds.; Pergamon: Oxford, 1981; S.151.
- 2.a) K.G.Naik, J. Chem. Soc. 119, 379, 1231 (1921);
b) K.G.Naik, M.D.Avasare, J. Chem. Soc. 121, 2592 (1922).
3. G.W.Kutney, I.W.J.Still, Can. J. Chem. 58, 1233 (1980).
4. E.Schaumann, H.Behr, G.Adiwidjaja, A.Tangermann, B.H.M.Lammerink, B.Zwanenburg, Tetrahedron 37, 219 (1981).
5. C.Willgerodt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20, 2467 (1887).
6. R.Okazaki, K.Inoue, N.Inomoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 3541 (1981).
- 7.a) A.Senning, H.C.Hansen, M.F.Abdel-Megeed, W.Mazurkiewicz, B.Jansen, Tetrahedron 42, 739 (1986);
b) A.Senning, Angew. Chem. 91, 1066 (1979).
8. W.J.Middleton, J. Org. Chem. 31, 3731 (1966).
9. J.Sauer, R.Sustmann, Angew. Chem. 92, 773 (1980).
10. R.Hoffmann, R.B.Woodward, J. Am. Chem. Soc. 87, 2046 (1965).
11. J.Buter, S.Wassenaar, R.K.Kellogg, J. Org. Chem. 37, 4045 (1972).
12. I.Kalwisch, X.Li, J.Gottstein, R.Huisgen, J. Am. Chem. Soc. 103, 7032 (1981).
- 13.a) E.Bergmann, M.Magat, C.Wagenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 2576 (1930);
b) A.Schönberg, D.Cernik, W.Urban, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 64, 2577 (1931).
- 14.a) G.Mloston, Arbeitsberichte München (1985);
b) G.Mloston, R.Huisgen, Heterocycles 23, 2201 (1985).
15. K.Fukui, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 1 (1970).
- 16.a) R.Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971, 2717;

- b) R.Sustmann, H.Trill, Angew. Chem. 84, 887 (1972);
- c) R.Sustmann, Pure Appl. Chem. 40, 569 (1974).
- 17.a) R.Huisgen, G.Mloston, E.Langhals, J. Am. Chem. Soc. 108, 6401 (1986);
- b) R.Huisgen, G.Mloston, E.Langhals, J. Org. Chem. 51, 4085 (1986);
- c) R.Huisgen, E.Langhals, H.Nöth, Tetrahedron Lett. 1986, 5475;
- d) R.Huisgen, E.Langhals, G.Mloston, T.Oshima, J.Rapp, Lectures in Heterocyclic Chemistry, Vol. 9, 1 (1987); Suppl. to J. Heterocyclic Chem., Vol. 24.
- 18.a) M.P.Cava, G.E.M.Husband, J. Am. Chem. Soc. 91, 3952 (1969);
- b) M.P.Cava, M.Behforouz, G.E.M.Husband, M.Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 95, 2561 (1973).
- 19.a) K.T.Potts, D.McKeough, J. Am. Chem. Soc. 95, 2750 (1973); 96, 4268 (1974);
- b) H.Gotthardt, F.-R.Böhm, D.J.Brauer, C.M.Weisshuhn, C.J.Wilke, Chem. Ber. 1, 95 (1988).
- 20.a) P.D.Bartlett, G.Meguerian, J. Am. Chem. Soc. 78, 3710 (1956);
- b) P.D.Bartlett, E.F.Cox, R.E.Davis, J. Am. Chem. Soc. 83, 103 (1961).
21. J.K.Bartlett, D.A.Skook, Analytical Chem. 26, 1008 (1954); 27, 369 (1955).
- 22.a) O.Foss, Acta Chem. Scand. 4, 404 (1950);
- b) P.D.Bartlett, R.E.Davis, J. Am. Chem. Soc. 80, 2513 (1958).
23. B.D.Vineyard, J. Org. Chem. 32, 3833 (1967).
24. D.Grant, J.R.v.Wazar, J. Am. Chem. Soc. 86, 3012 (1964).
25. M.Schmidt, G.Talsky, Chem. Ber. 90, 1673 (1957).
26. R.E.Davis, H.F.Nakshbendi, J. Am. Chem. Soc. 84, 2085 (1962).
27. H.Krebs, E.F.Weber, H.Balters, Z. anorg. allg. Chem. 275, 187 (1954).
28. A.Pröbstl, Dissertation Univ. München, 1988.
29. F.Seel, H.-J.Güttler, Angew. Chem. 85, 416 (1973).

- 30.a) A.Schönberg, B.König, Chem. Ber. 101, 725 (1968);
b) W.J.Middleton, E.G.Howard, W.H.Sharkey, J. Am. Chem. Soc. 83, 2589 (1961);
c) W.J.Middleton, J. Org. Chem. 30, 1390 (1965);
d) G.Laban, R.Mayer, Z. Chem. 7, 227 (1967).
31. A.Schönberg, K.-H.Brosowski, E.Singer, Chem. Ber. 95, 1910 (1962).
32. S.Scheibye, R.Shabana, S.-O.Lawesson, C.Roemming, Tetrahedron 38, 993 (1982).
33. A.Ohno, T.Koizumi, Y.Ohnishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 2511 (1971).
34. H.Gotthardt, S.Nieberl, Liebigs Ann. Chem. 1980, 867.
35. I.Kalwisch, Arbeitsberichte München (1980).
36. H.Ohmura, S.Motoki, Phosphorus and Sulfur 16, 19 (1983).
37. P.Palacios, Arbeitsberichte München (1981).
38. Pretsch, Clerc, Seibl, Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung org. Verbindungen, Springer Verlag 1976.
39. J.Moran, Arbeitsberichte München (1984).
40. W.J.Middleton, V.A.Engelhardt, B.S.Fisher, J. Am. Chem. Soc. 80, 2822 (1958).
41. F.Bohlmann, K.-H.Klein, Chem. Ber. 98, 3081 (1965).
42. W.Ried, W.Ochs, Chem. Ber. 105, 1093 (1972).
43. W.Schroth, F.Billig, H.Langgut, Z. Chem. 5, 353 (1965).
44. W.Schroth, F.Billig, G.Reinhold, Angew. Chem. 79, 685 (1967).
45. R.Borsdorf, H.-J.Hofmann, H.-J.Köhler, M.Scholz, J.Fabian, Tetrahedron 26, 3227 (1970).
46. O.Foss, K.Johnsen, T.Reistad, Acta Chem. Scand. 18, 2345 (1964).
47. M.V.George, A.Mitra, K.B.Sukumaran, Angew. Chem. 92, 1005 (1980).
48. H.Staudinger, H.Freudenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61, 1576, 1836 (1928).

49. A.Schönberg, O.Schütz, S.Nickel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61, 1375, 2175 (1928).
50. E.Campaigne, W.B.Reid, J. Org. Chem. 12, 807 (1947).
51. A.Schönberg, B.König, Chem. Ber. 101, 725 (1968).
52. A.Schönberg, E.Singer, Chem. Ber. 96, 1256 (1963).
53. W.J.Linn, E.Ciganek, J. Org. Chem. 34, 2146 (1969).
54. X.Li, Arbeitsberichte München (1981).
55. M.M.Cambell, D.M.Evgenios, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1973, 2862, 2866.
56. F.Asinger, M.Thiel, G.Lipfert, Liebigs Ann. Chem. 627, 195 (1959).
57. E.Campaigne, W.B.Reid, J. Am. Chem. Soc. 68, 769 (1946).
58. J.W.Greidanus, Can. J. Chem. 48, 3530 (1970).
- 59.a) A.G.Sherwood, I.Safarik, G.Verkozy, G.Almadi, H.A.Wiebe, O.P.Strausz, J. Am. Chem. Soc. 101, 3000 (1979);
b) O.P.Strausz, Pure Appl. Chem. Suppl. 4, 165, (1971).
60. G.H.Daub, W.S.Johnson, J. Am. Chem. Soc. 70, 418 (1948).
61. F.Bourelle-Wagnier, B.Gastambide, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 1344.
62. R.Huisgen, GDCH-Vortrag München (1986).
- 63.a) K.S.Sidhu, E.M.Lown, O.P.Strausz, H.E.Gunning, J. Am. Chem. Soc. 88, 254 (1966);
b) E.M.Lown, H.S.Sandhu, H.E.Gunning, O.P.Strausz, J. Am. Chem. Soc. 90, 7164 (1968).
64. E.J.Corey, M.Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. 87, 1353 (1965).
65. N.P.Neureiter, F.G.Bordwell, J. Am. Chem. Soc. 81, 578 (1959).
66. B.Magnusson, Acta Chem. Scand. 16, 772, (1962).
67. A.Fredga, Acta Chem. Scand. 12, 891 (1958).
68. F.Asinger, M.Thiel, Angew. Chem. 70, 667 (1958).
69. B.Magnusson, Acta Chem. Scand. 13, 1031 (1959).

70. K.Morita, S.Kobayashi, Tetrahedron Lett. 1966, 573.
71. R.M.Moriarty, N.Tshibe, M.Kayser, K.C.Ramey, H.J.Gisler, Tetrahedron Lett. 1969, 4883.
- 72.a) A.von Baeyer, V.Villiger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32, 3625 (1899);
b) B.Plesnicar in "Oxidation in Organic Chemistry", Walter S.Trahanovsky Ed., S. 254-256, Academic Press, New York (1978).
73. K.Muthuramu, B.Sundari, V.Ramamurthy, J. Org. Chem. 48, 4482 (1983).
74. C.H.Bushweller, J. Am. Chem. Soc. 91, 6019 (1969).
- 75.a) N.L.Allinger, M.J.Hickey, J.Kao, J. Am. Chem. Soc. 98, 2741 (1976);
b) U.Burkert, N.L.Allinger, Molecular Mechanics, ACS Monographie 177 (1982).
76. J.D.Korp, I.Bernal, S.F.Watkin, F.R.Franczek, Tetrahedron Lett. 1981, 4767.
77. C.H.Bushweller, J.Galini, G.U.Rao, J.W.O'Niel, J. Am. Chem. Soc. 92, 3055 (1970).
78. K.Rühlmann, J. Prakt. Chem. 8, 285 (1959).
- 79.a) N.L.Allinger, M.J.Hickey, J. Am. Chem. Soc. 97, 5167 (1975);
b) Z.Nahlovska, B.Nahlovsky, H.M.Seip, Acta Chem. Scand. 23, 3534 (1969);
c) G.A.Crowder, D.W.Scott, J. Mol. Spectrosc. 16, 122 (1965).
80. J.B.Lambert, J.J.Papay, S.A.Kahn, K.A.Kappauf, E.S.Magyar, J. Am. Chem. Soc. 96, 6112 (1974).
- 81.a) T.Gotoh, A.B.Padias, H.K.Hall jr., J. Am. Chem. Soc. 108, 4920 (1986);
b) E.Langhals, Arbeitsberichte München (1988).
82. C.W.Haigh, Ann. Rep. NMR Spectroscopy 4, 311 (1971).
83. J.H.Hall, R.Huisgen, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 1187.
84. R.Huisgen in "1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry", (A.Padwa,

- Herausg.), J.Wiley and Sons, New York 1984; Vol. 1, S. 126-128.
85. R.Huisgen, *Angew. Chem.* 82, 783 (1979).
86. W.Bihlmaier, R.Huisgen, H.-U.Reissig, S.Voss, *Tetrahedron Lett.* 1979 2621.
87. P.Pöchlauer, *Arbeitsberichte München* (1987).
88. A.Weissberger und E.S.Proskauer in *Technique of Organic Chemistry*, Bd. 7, Organic Solvents, Interscience, New York, 1955.
89. C.J.Ireland, J.S.Pizey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 4.
- 90.a) S.Proskow, H.E.Simmons, T.L.Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5254 (1966);
- b) G.Urrutia Desmaison, *Dissertation Univ. München*, 1986.
91. L.Brandtsma, H.D.Verkruijsse, *Synthesis* 1978, 290.
92. R.P.Corbali, M.J.Perkins, A.P.Elnitsky, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1979, 793.
93. F.Arndt, *Org. Syn. Coll. Vol. II*, 165 (1943).
94. B.S.Pedersen, S.Scheibye, N.H.Nilsson, S.-O.Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87, 1353 (1965).
95. J.Voss in *Methoden der organischen Chemie*, Houben-Weyl-Müller, 4. Aufl., Bd. E11, S. 218, Thieme, Stuttgart (1985).
96. C.Fulka, *Diplomarbeit München* (1982).
97. D.C.Sen, *J. Indian Chem. Soc.* 12, 647 (1935).
98. L.L.Miller, J.R.Johnson, *J. Org. Chem.* 1, 135 (1937).
99. E.V.Elam, H.E.Davis, *J. Org. Chem.* 32, 1562 (1967).
100. S.Nametkin, *Liebigs Ann. Chem.* 438, 185 (1924).
101. T.G.Back, D.H.R.Barton, M.R.Britten-Kelly, F.S.Guziec-jun., *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2079 (1976).
102. A.Kjaer, *Acta Chem. Scand.* 4, 1347 (1950).
103. N.H.Leon, R.S.Asquith, *Tetrahedron* 26, 1719 (1970).

104. H.M.Teeter, E.W.Bell, Org. Syn. Coll. Vol. IV, 125 (1963).
105. R.Mozingo, Org. Syn. 21, 15 (1941).
106. A.T.Blomquist, E.C.Winslow, J. Org. Chem. 10, 149 (1945).
107. M.Franck-Neumann in Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl-Müller, 4. Aufl., Bd. 5/2a, S. 677, Thieme, Stuttgart (1977).
108. Handbook of Chem. and Physics, CRS-Press, 58th Edition (1977/78).
109. H.D.Zook, W.E.Smith, J.C.Green, J. Am. Chem. Soc. 79, 4436 (1957).

L e b e n s l a u f

- 7.1.1957 in Leverkusen geboren als drittes Kind des Dipl.Chem.
Dr. Walter Rapp und seiner Ehefrau Johanna, geb. Scholl
- 1963-1966 Besuch der Grundschule in Leverkusen
- 1966-1976 Besuch des math.nat. Carl-Duisberg-Gymnasiums in
Leverkusen
- 1976 Reifezeugnis
- 1976 Grundwehrdienst
- ab WS 1976 Chemiestudium an der Rhein. Friedr.-Wilh.-Univ. Bonn
- Mai 1980 Diplomchemiker-Vorprüfung
- November 1983 mündl. Teil der Diplom-Prüfung
- Dezember 1983-
- Juli 1984 Anfertigung einer Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn
Prof.Dr. F.Vögtle am Institut für Organische Chemie und
Biochemie der Rhein. Friedr.-Wilh.-Univ. Bonn; ab 12/1983
Anstellung als studentische Hilfskraft
- Oktober 1984 Wechsel an die Ludwig-Maximilians-Univ. (LMU) München
- Oktober 1984-
- Februar 1987 Anfertigung einer Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn
Prof.Dr. R.Huisgen an der LMU München; ab 10/1984 Anstel-
lung als vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft

